

Situación de los Biocombustibles de 2da y 3era Generación en América Latina y Caribe

Cristina M. M. Machado

Agosto/2010



La autora del presente documento es la consultora Cristina Maria Monteiro Machado, ingeniera química, doctora en procesos biotecnológicos, que trabaja en la Empresa Brasileira de Investigación Agropecuaria – Embrapa.

Los criterios expresados en el documento son de responsabilidad de la autora y no comprometen a las organizaciones auspiciantes: Organización Latinoamericana de Energía (OLADE) y el Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA).

Se autoriza la utilización de la información contenida en este documento con la condición de que se cite la fuente.

Los derechos del documento son de propiedad de la Organización Latinoamericana de Energía (OLADE) y el Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA).

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1	INTRODUCCIÓN	1
2	EL ROL DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES EN EL ESCENARIO ENERGÉTICO INTERNACIONAL.....	3
2.1	ENERGÍAS RENOVABLES.....	4
3	EL MERCADO ACTUAL DE BIOCOMBUSTIBLES Y SUS TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN	7
3.1	ETANOL.....	7
3.1.1	<i>Vía bioquímica – fermentación</i>	9
3.2	BIODIESEL	10
3.3	BIO-GAS	13
4	CONSIDERACIONES SOBRE EL USO DE LA BIOMASA CELULÓSICA EN LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.....	15
4.1	DISPONIBILIDAD Y POTENCIAL DE USO.....	16
4.1.1	<i>Productos y Residuos Forestales</i>	16
4.1.2	<i>Residuos agrícolas y agroindustriales</i>	17
4.1.3	<i>Cultivos dedicados</i>	17
4.2	COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LA PARED CELULAR	18
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA.....	21
4.4	RUTAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES DE LA BIOMASA.....	22
5	PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES POR LAS RUTAS TERMOQUÍMICAS - GASIFICACIÓN	24
5.1	HISTORIA.....	25
5.2	TIPOS DE GASEIFICADORES.....	28
5.3	CALIDAD Y LIMPIEZA DEL GAS DE SÍNTESIS	29
5.4	PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DEL GAS DE SÍNTESIS	29
5.4.1	<i>Producción de hidrógeno por la reacción de cambio agua-gas</i>	30
5.4.2	<i>Producción de metanol</i>	30
5.4.3	<i>DME</i>	31
5.4.4	<i>Síntesis Fischer-Tropsch</i>	31
5.4.5	<i>Otras reacciones con gas de síntesis</i>	33
6	PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES POR LAS RUTAS TERMOQUÍMICAS – PIRÓLISIS Y LIQUEFACCIÓN	34
6.1	TECNOLOGÍAS PARA LA PIRÓLISIS DE LA BIOMASA.....	34
6.2	TECNOLOGÍAS PARA LICUEFACCIÓN.....	36
6.3	PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DEL BIO-ACEITE.....	37
6.3.1	<i>Hidrodesoxigenación</i>	38
6.3.2	<i>Uso de zeolitas</i>	38
6.3.3	<i>Reformulación a vapor</i>	38
7	PRODUCCIÓN DE ETANOL POR LA RUTA BIOQUÍMICA.....	40
7.1	PRE-TRATAMIENTO DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA.....	42
7.1.1	<i>Formación de productos inhibidores durante el pre-tratamiento</i>	42

7.2	HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA	46
7.3	FERMENTACIÓN DE PENTOSAS	46
7.3.1	<i>Uso de levaduras</i>	47
7.3.2	<i>Uso de bacterias termofílicas</i>	47
7.4	DESARROLLO DE ESTRATEGIAS DE FERMENTACIÓN	48
7.4.1	<i>Fermentación en Co-cultivo (CF):</i>	48
7.4.2	<i>Fermentación Secuencial (SF)</i>	49
7.4.3	<i>Sacarificación y Fermentación Simultánea (SSF)</i>	49
7.4.4	<i>Bio-proceso Consolidado (CBP)</i>	49
8	OTROS BIOCOMBUSTIBLES PRODUCIDOS POR MICROORGANISMOS.....	51
8.1	BUTANOL.....	52
8.2	ÁLQUIL ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS (BIODIESEL).....	52
8.3	ÉTERES DE BAJO PESO MOLECULAR	53
8.4	HIDROCARBUROS.....	53
8.5	HIDRÓGENO.....	53
8.6	FERMENTACIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS	54
9	BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE ALGAS.....	55
9.1	TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOMASA DE ALGAS	57
9.1.1	<i>Necesidades nutricionales y metabolismo de las algas</i>	57
9.1.2	<i>Cultivo autotrófico</i>	58
9.1.3	<i>Sistemas heterotróficos</i>	60
9.2	COSECHA Y POS COSECHA.....	60
9.3	BIOCOMBUSTIBLES DE ALGAS.....	62
9.3.1	<i>Procesos termoquímicos</i>	63
9.3.2	<i>Digestión anaerobia – bio-gas</i>	67
9.3.3	<i>Transesterificación para la producción de biodiesel</i>	67
9.3.4	<i>Fermentación alcohólica</i>	70
9.3.5	<i>Producción de hidrógeno</i>	71
9.3.6	<i>Hidrocarburos</i>	71
10	CONSIDERACIONES ECONÓMICAS Y ENERGÉTICAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.....	73
11	BIOCOMBUSTIBLES DE SEGUNDA Y TERCERA GENERACIÓN EN AMÉRICA LATINA Y EL CARIBE	76
11.1	OPORTUNIDADES PARA LA REGIÓN	76
11.2	INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO EN BIOCOMBUSTIBLES AVANZADOS EN ALC.....	78
11.2.1	<i>Biocombustibles rutas termoquímicas y bioquímicas</i>	80
11.2.2	<i>Biocombustibles de algas</i>	83
12	CONSIDERACIONES FINALES	88
13	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Lista de Figuras

FIGURA 1.	Matriz energética mundial en 2007	3
FIGURA 2.	Participación de los países en la producción de etanol (2008)	8
FIGURA 3.	Flujograma genérico de la producción de etanol	9
FIGURA 4.	Esquema de la reacción de producción de biodiesel.....	11
FIGURA 5.	Participación de los países en la producción mundial de biodiesel (2008)	11
FIGURA 6.	Flujograma de la producción de biodiesel.....	12
FIGURA 7.	Diseño esquemático de la pared celular de las plantas.....	20
FIGURA 8.	Estructura química de la celulosa	21
FIGURA 9.	Procesos termoquímicos para producción de biocombustibles.....	24
FIGURA 10.	Etapas en la producción bioquímica de etanol celulósico	40
FIGURA 11.	Estrategias fermentativas para producción de etanol lignocelulósico	48
FIGURA 12.	Moléculas con potencial para uso como combustible.....	51
FIGURA 13.	Esquema del proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas.....	70

Lista de Tablas

Tabla 1.	Materias primas utilizadas en los países productores de etanol	10
Tabla 2.	Grado de importancia de características físico-químicas de la biomasa para diferentes tecnologías en la producción de biocombustibles.....	19
Tabla 3.	Iniciativas de industrialización – ruta termoquímica.....	27
Tabla 4.	Ventajas y desventajas de los gasificadores de lecho fijo para biomasa	28
Tabla 5.	Unidades industriales de Fischer-Tropsch en operación	32
Tabla 6.	Versões de la tecnología de pirólisis	35
Tabla 7.	Principales desarrollos de pirólisis rápida en los últimos 10 años	36
Tabla 8.	Iniciativas de industrialização – rota bioquímica	41
Tabla 9.	Métodos de pre-tratamiento de biomasa lignocelulósica para producción de etanol	44
Tabla 10.	Mercado atual de productos de microalgas.....	56
Tabla 11.	Comparación entre los sistemas autotróficos abiertos y cerrados.....	59
Tabla 12.	Iniciativas de industrialização – biocombustíveis de algas	64
Tabla 13.	Publicaciones sobre procesos termoquímicos usando algas.....	67
Tabla 14.	Contenido de aceite en especies de algas	69

1 INTRODUCCIÓN

Por milenios las sociedades han utilizado materiales biológicos para energía. Plantas y aceites de origen animal o vegetal siempre han sido quemados para producción de calor, y animales son usados en el transporte. Solamente al final del siglo XIX se inició la transición para uso de combustibles fósiles para la generación de calor y energía motriz. Actualmente, la biomasa responde solamente un 10% de la matriz energética mundial. Sin embargo, con la perspectiva de un aumento de la demanda de combustible, varios países están promoviendo acciones para que las energías renovables vuelvan a tener una mayor participación en sus matrices energéticas. La motivación para ese cambio de postura no solamente es la necesidad de reducir el uso de derivados de petróleo (y, consecuentemente, la dependencia de los países exportadores de ese insumo), sino también de reducir las emisiones de los gases de efecto invernadero (Wackett, 2008). Una vez que aproximadamente un 27% de la energía consumida en el mundo es la usada para el transporte y que éste es el sector que más contribuye para la contaminación ambiental (EIA, 2008), ha sido dada la prioridad en la investigación de alternativas para esta área.

El término biocombustible se refiere a los combustibles líquidos o gaseosos para el sector de transporte, que son predominantemente producidos por la biomasa (Demirbas, 2008). Una clasificación recientemente popularizada incluye los términos biocombustibles de 1^{ra}, 2^{da} y 3^{ra} generación, pero no hay definición técnica estricta para tales designaciones. De hecho existe una considerable controversia entre las definiciones de esas “generaciones de biocombustibles”, pero, en general, la principal distinción entre ellos es la materia prima utilizada y los avances tecnológicos necesarios para obtenerlos. Para fines de este libro, serán utilizadas las definiciones publicadas por el CGIR, en un “position paper” preparado para la Organización de las Naciones Unidas para Agricultura y Alimentación (FAO) (CGIAR & FAO, 2008):

Los **Biocombustibles de 1^{ra} generación** son producidos de azúcar, amida y aceites de una parte específica (frecuentemente comestible) de plantas tradicionales como caña-de-azúcar, trigo, maíz, palma aceitera y soya. Esos biocombustibles (etanol y biodiesel) ya son producidos y comercializados en cantidades significativas por diversos países, respondiendo actualmente por 1,5% del total de combustibles de transporte en el mundo. Su expansión, sin embargo, levanta algunas preocupaciones, principalmente en lo que se refiere al uso de la tierra.

Los **Biocombustibles de 2^{da} generación**, también llamados biocombustibles celulósicos, son producidos de materias-primas no alimentares como residuos agroindustriales y gramíneas forrajeras de alta producción de biomasa. Su producción es significativamente más compleja, si comparados a los de 1^{ra} generación y todavía no son comercializados. Son clasificados según el proceso utilizado en la conversión de la biomasa: bioquímicos – producidos por hidrólisis enzimática, fermentación y termoquímicos – producidos por pirólisis, gasificación y síntesis de Fischer-Tropsch. Las tecnologías para una conversión de biomasa

celulósica a biocombustibles son existentes, pero todavía no aplicadas en producción de gran escala.

Los **Biocombustibles de 3^{ra} generación** son producidos a partir de la materia-prima modificada genéticamente de modo que facilita los procesos subsecuentes. Los agentes de conversión (microorganismos, algas) también son modificados genéticamente para que el proceso sea más eficiente.

Una alternativa más cercana, sugerida por Ganduglia (2008) sería de los **Biocombustibles 1.5 generación**, que incluirían aquellos producidos por tecnologías convencionales, pero con materias primas alternativas a las utilizadas actualmente, menos sensibles a la competencia con la producción de alimentos. Entre estas se encontrarían diversas especies arbustivas o arbóreas perennes oleaginosas u otras con potencial de desarrollarse en zonas áridas o semi-áridas de tierras marginales, como jatropha, camelina y microalgas.

También será considerada en este libro la definición de biocombustible celulósico, usada en el Acto de Seguridad e Independencia Energética de los EUA (Energy Independence and Security Act of 2007):

Biocombustible celulósico: combustible renovable producido con base a cualquier celulosa, hemicelulosa o lignina, derivado de la biomasa renovable, y que logra una reducción de las emisiones de gases del efecto invernadero durante el ciclo de vida en un 60% por debajo del valor de referencia.

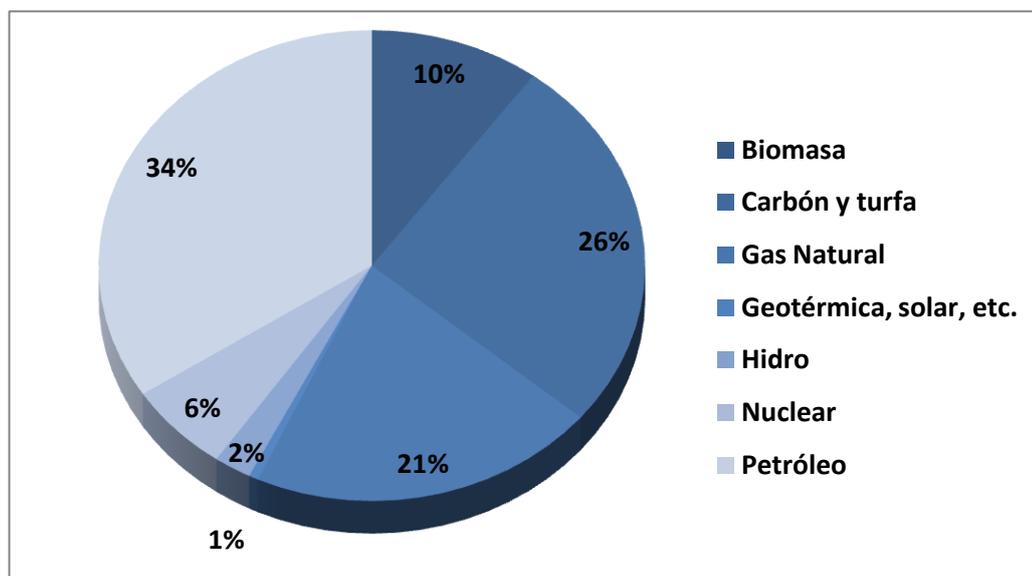
Finalmente, como un concepto de gran importancia en el contexto de los biocombustibles avanzados está el de biorefinería. No hay una definición exacta para este término, pero el concepto se refiere a un uso más amplio de la biomasa, en sistemas que posibilitarán, además de la producción de biocombustibles, la producción de una variedad de otros productos valiosos como electricidad, sustancias químicas, plásticos, alimentos y fibras.

2 EL ROL DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES EN EL ESCENARIO ENERGÉTICO INTERNACIONAL

Según la Agencia Internacional de Energía (IEA, 2008), la demanda de la energía deberá crecer en más de un 50% hasta el año 2030. En este escenario, el consumo primario mundial de la energía aumentaría de 14,2 terawatts hora (TWh) en 2003 para 21,6 TWh en 2030 (un terawatt hora es una unidad de energía equivalente a 1000 billones de watts por hora). Ese gran aumento en la demanda de energía tendrá, naturalmente, implicaciones directas en la garantía de provisión, costo y sustentabilidad ambiental de la generación de energía. Este escenario ha despertado el interés en el uso de combustibles no fósiles, renovables y menos contaminantes. Aunque el petróleo sea una fuente energética con calidades intrínsecas como de relativamente fácil extracción, buena transportabilidad, versatilidad y bajo costo, ese es un producto de la transformación de la biomasa a lo largo de 200 millones de años y su cantidad es finita.

El petróleo representa aproximadamente un tercio de toda la energía utilizada en el mundo (Figura 1-1) y los sistemas de transporte actualmente utilizados son completamente dependientes de este recurso. Después de los precios records del petróleo asociado con la revolución iraní de 1979 a 1980 y con el inicio de la guerra Irán-Iraq en 1980, hubo una caída en el consumo mundial de petróleo, de cerca de 63 millones de barriles por día en 1980 para 59 millones de barriles por día en 1983. Desde entonces, sin embargo, el consumo mundial de derivados de petróleo ha aumentado, totalizando cerca de 84 millones de barriles por día en 2005 (US-GAO, 2007). Evidentemente, la demanda mundial por petróleo en el futuro es incierta, pues depende del crecimiento económico y de las políticas gubernamentales en todo el mundo.

FIGURA 1. Matriz energética mundial en 2007



Fuente: IEA, 2009

2.1 Energías Renovables

La energía renovable es aquella derivada de recursos que son regenerativos, siendo, por esta razón, fundamentalmente diferentes de los combustibles fósiles. Del consumo total de energía mundial, aproximadamente un 12% fue obtenido de fuentes renovables de energía, energía hidroeléctrica, biomasa y, en menor grado, otras fuentes, como las energías geotérmica y eólica. Sin embargo, con el avance del precio del petróleo, la disminución de las reservas, inestabilidad política en los principales países productores de petróleo, además de una mayor demanda ambiental, se considera cada vez más las fuentes renovables como alternativa viable para revertir el cuadro actual. De hecho, la Agencia Internacional de Energía (IEA, 2009) calcula que dentro de aproximadamente 20 años cerca de un 30% del total de la energía consumida por la humanidad será proveniente de las fuentes renovables.

Hidroelectricidad: Es hoy la principal fuente de energía renovable del mundo. El potencial de su aplicación a largo plazo es alto, aunque existan preocupaciones ambientales relacionadas a la construcción de nuevos barrajes. A nivel mundial, en el año 2000, la capacidad instalada para la producción de energía eléctrica de base hidráulica alcanzaba cerca de 640 GW en grandes centrales. Esa capacidad ha crecido entre un 2% y un 3% al año, respectivamente, entre 1995 y 2000 y al final de 2008 alcanzaba 860 GW (REN21, 2009). Una alternativa de creciente interés son mini-proyectos hidroeléctricos, que evitan muchos de los problemas de los barrajes de mayor dimensión. Estos proyectos han crecido un 3% al año en los últimos años, y la mayor parte de ellos está ubicada en China. La capacidad total instalada era de 23 GW en 1998, llegando a 85 GW en 2009 (Goldemberg & Johansson, 2004; REN21, 2009).

Energía Solar: Tecnología de obtención de energía utilizable a partir de la luz solar. Ha sido usada tradicionalmente por siglos, y tuvo su uso difundido en situaciones donde otras fuentes de energía están ausentes, como en locales remotos y en el espacio. Es usada actualmente en diversas maneras, como para la generación de calor para hervir el agua, calentamiento de casas, generación de electricidad en células fotovoltaicas y para la desalinización del agua del mar. Entre los desarrollos necesarios para un uso más generalizado de esa tecnología, cabe citar (Macedo, 2003):

- ✓ Análisis de las necesidades tecnológicas y viabilidad económica para la producción de silicio de grado solar (la industria de paneles fotovoltaicos utiliza restos de silicio de “grado electrónico”, más caro);
- ✓ Apoyo al desarrollo de células y paneles solares a partir de silicio de “grado solar” por los países productores de silicio;
- ✓ Desarrollo en los países y producción de componentes/sistemas electrónicos, convertidores, inversores para paneles fotovoltaicos más baratos;

- ✓ Desarrollo de mecanismos regulatorios y tarifarios para incentivar la creación de un mercado para esa tecnología (como ya está siendo hecho en diversos países);
- ✓ Creación de normas técnicas y estándares de calidad.

Energía eólica: Es la conversión de la energía de los vientos en electricidad utilizando turbinas. Su producción y uso han crecido rápidamente, habiendo doblado en los últimos años. Al final de 2009, la capacidad instalada en el mundo era de 159.2 GW, con una producción de 340 TWh, lo que representa cerca del 2% del uso de la electricidad mundial, pero representa cerca de un 20% del consumo en Dinamarca, 14% en Portugal y España, 11% en Irlanda y 8% en Alemania (WWWA, 2010).

La energía eólica presenta un panorama bastante diferente de la energía solar, ya poseyendo madurez tecnológica y escala de producción industrial. Eso fue resultado de significativas inversiones en P&D y de una política de creación de mercado en varios países. Es abundante, renovable, ampliamente distribuida, no emite compuestos tóxicos en la atmósfera y reduce las emisiones de gases con efecto invernadero, si utilizada para substituir combustibles fósiles derivados de electricidad. Hoy esa tecnología está a punto de volverse económicamente viable para competir con las fuentes tradicionales de generación de electricidad, además de existir un gran potencial eólico a ser explotado en diversos países. Existen oportunidades de mejoramientos tecnológicos bien identificados internacionalmente que deberán llevar aún a reducciones de costo y permiten establecer metas bastantes ambiciosas para instalación de sistemas de generación en los próximos 30 años (Best et al. 2008).

Energía Geotérmica: Utilización del calor proveniente del interior de la Tierra para la generación de electricidad. Su utilización tanto para electricidad como para calor es atrayente considerando el potencial: 1% de la energía térmica contenida en una camada superficial de 10 km de la tierra corresponde a 500 veces todas las reservas de aceite y gas (Duffield & Sass, 2003). Dos tecnologías son vistas hoy: para la energía de reservorios hidrotérmicos (hasta 3 km, conteniendo agua caliente y/o vapor; son útiles para potencia en las temperaturas superiores a 100°C) y para los HDR (“hot dry rock”), ocurriendo donde hay gradientes térmicos bien por encima del promedio de 50°C/km a por lo menos 4 km de profundidad. La tecnología comercial hoy es la hidrotérmica, no habiendo en el momento tecnología desarrollada para HDR (costos mayores, por la profundidad). Actualmente, Islandia y Nueva Zelanda son dos de los mayores consumidores de este tipo de energía, pero ha sucedido notable crecimiento de su aplicación especialmente en Asia (REN21 2008).

Energía Mareomotriz: Es la captación de la energía contenida en el desplazamiento de las mareas y corrientes oceánicas. Dos tipos de energía mareomotriz pueden ser obtenidas: energía cinética de las corrientes, debido a las mareas y energía potencial por la cantidad esencialmente inagotable de energía contenida en esos sistemas, además de ser predecible (diferentemente de la energía eólica y solar, por

ejemplo). Sin embargo su construcción y operación son obras complejas de ingeniería hidráulica. Se construye un barrage, formándose un reservatorio junto al mar. Cuando la marea es alta, el agua llena el reservatorio, pasando a través de una turbina hidráulica, produciendo energía eléctrica. En la marea baja, el reservatorio es vaciado y el agua que sale del reservorio pasa nuevamente a través de la turbina, en sentido contrario, produciendo la energía eléctrica. Las primeras instalaciones en el mundo empiezan a surgir en 2001. Hay un enorme interés en su desarrollo tecnológico, con cerca de 1000 patentes requeridas. Actualmente es aplicada para la generación de electricidad en algunos países, tales como Francia (donde se localiza la pionera La Rance), Japón e Inglaterra (REN21, 2008).

Energía de la Biomasa (Bioenergía): Puede ser definida como cualquier forma de energía acumulada mediante procesos fotosintéticos recientes. En la actualidad, se acepta el término biomasa para denominar el grupo de productos energéticos y materias-primas originados a partir de la materia orgánica formada por vía biológica que pueden ser procesados para proveer formas bioenergéticas más elaboradas y adecuadas para el consumo final. Por tanto, serían ejemplos de energía de la biomasa el carbón vegetal, el bio-gas resultante de la descomposición anaerobia de desechos orgánicos y otros residuos agropecuarios, así como también biocombustibles líquidos, como el etanol y el biodiesel, y la bioelectricidad, generada por la quema de combustibles como el bagazo y la leña. Hay una fuerte transición de los usos involucrando “bajo nivel tecnológico” (como leña para cocinar) para usos comerciales, más avanzados (energía eléctrica, vapor, combustibles) (BNDES & CGEE, 2008).

3 EL MERCADO ACTUAL DE BIOCOMBUSTIBLES Y SUS TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN

Una vez que aproximadamente un 27% de la energía consumida en el mundo es usada para transporte, y este es el sector que más contribuye para la contaminación ambiental (EIA, 2008), ha sido dada prioridad a la investigación y aplicación de alternativas para esta área.

El término biocombustible se refiere a combustibles líquidos o gaseosos para el sector de transporte que son predominantemente producidos por la biomasa. Son considerados como tecnologías relevantes por los países por varias razones que incluyen la seguridad energética, las preocupaciones ambientales, aumento de divisas y cuestiones socio-económicas relacionadas al sector rural (Demirbas, 2008). Un punto importante en la transición de combustibles fósiles para renovables es lo que constituye un buen combustible para motores. Generalmente se considera que un combustible deseable deba ser: I. líquido; II. altamente combustible, pero no explosivo; III. algo con gran razón (energía/masa); IV. estable en almacenamiento por largos períodos; V. transportable vía tubos o ductos; y VI. barato (Wackett, 2008).

En 2006, los biocombustibles líquidos fueron responsables por poco más de 1% de la energía mundial renovable y poco menos de 1% de la oferta anual de petróleo bruto, evaluada en 4.800 billones de litros (aproximadamente 83 millones de barriles por día). Sin embargo, ese escenario ha estado cambiando muy rápidamente en la mayoría de los grandes países consumidores de energía, que están adoptando políticas objetivando una utilización mucho mayor de biocombustibles en la próxima década (Kojima & Johnson, 2005).

Hoy en día los únicos biocombustibles producidos y utilizados en gran escala en el mundo son el etanol y biodiesel, cuyas tecnologías de producción serán brevemente mostradas a continuación. También será hecha una discusión sobre el metano, fuente de energía renovable usada para la generación de electricidad, pero que podría ser usada como biocombustible, aunque esté en estado gaseoso.

3.1 Etanol

Actualmente el biocombustible más utilizado es el etanol, cuya fermentación es una tecnología bastante antigua. En este campo, los esfuerzos en investigación han sido logros incrementales en el rendimiento de los procesos convencionales y el desarrollo de proceso para producción de etanol utilizando la biomasa lignocelulósica como materia-prima.

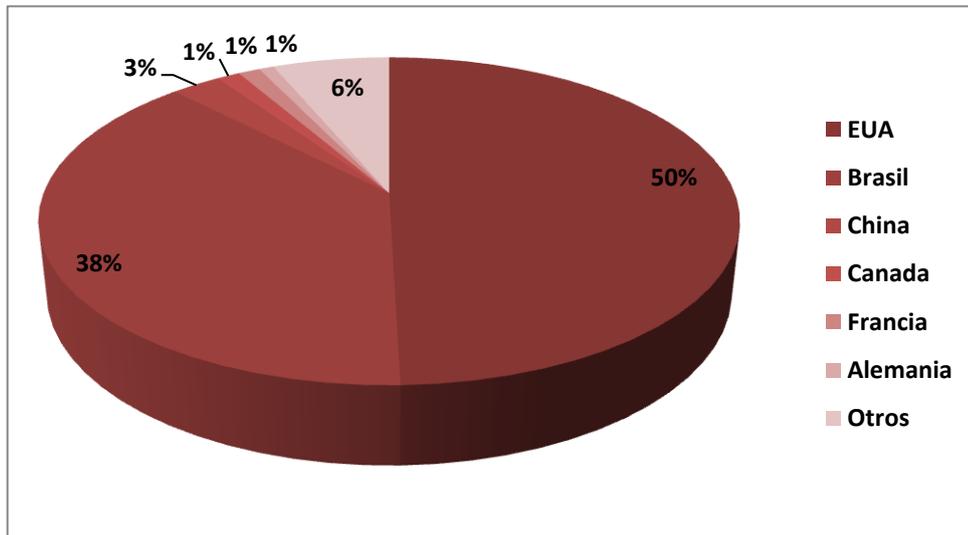
El etanol combustible es caracterizado como un líquido incoloro, de olor ardiente, fácilmente inflamable, de llama azulada, muy higroscópico. Es utilizado anhidro o hidratado. El etanol anhidro posee menos de un 0,1% de agua en su composición, siendo más adecuado para la mezcla carburante con la gasolina. Brasil fue el primero país del mundo a eliminar totalmente el tetraetilo de plomo de su matriz de combustibles en 1992. Esa conquista se dio gracias al uso del etanol como aditivo a

la gasolina. Adicionado a la gasolina, el etanol anhidro le confiere poder antidetonante, teniendo en vista su elevado octanaje. Así, se revela un buen sustituto al tetraetilo de plomo o MTBE posibilitando la eliminación de los efectos dañinos provocados por estos compuestos al medio ambiente.

Las propiedades del etanol como combustible llevaron al desarrollo y aplicación de motores a alcohol y motores para la mezcla alcohol-gasolina en Brasil. Hasta 1988, los desarrollos fueron realizados por la industria automovilística (GM, Ford, Volkswagen, Fiat) para sistemas carburados; actualmente, se encuentran disponibles para todos los motores sistemas con inyección electrónica, y más recientemente, bi-combustibles. El etanol hidratado es adecuado para los vehículos movidos exclusivamente a etanol o a bi-combustibles. Por sufrir un menor número de operaciones productivas, es, en promedio, un 4,5% más barato que el anhidro. El rendimiento del motor con este combustible es de un 20% a un 27% menor que la gasolina. Esto significa que para cada quilómetro rodado con gasolina se requiere un consumo volumétrico de etanol con esta proporción.

Datos sobre producción de etanol revelan importantes tendencias de expansión y diversificación (Figura 2). En 2007, la producción total mundial de ese biocombustible fue de 49,6 billones de litros y en el año siguiente alcanzó 65,3 billones de litros (EIA, 2009).

FIGURA 2. Participación de los países en la producción de etanol (2008)



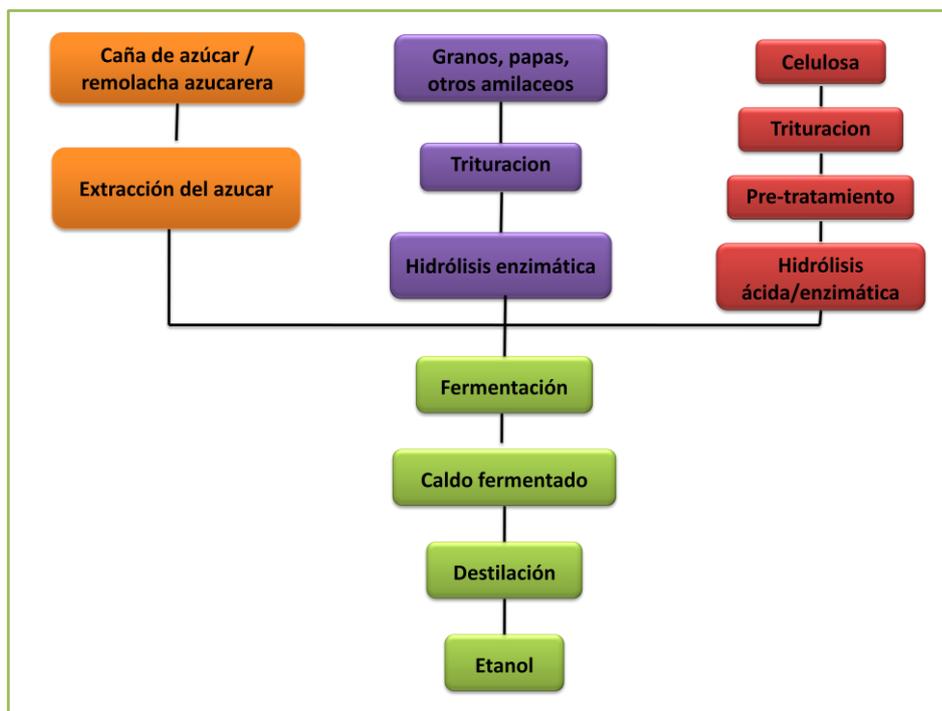
Fuente: EIA, 2009

El etanol puede ser obtenido por síntesis química y por fermentación. El primer proceso posee significado económico en países con grandes reservas de petróleo e industria petroquímica avanzada. En una escala mundial, sin embargo, la síntesis química desempeña un rol minoritario en la producción de etanol (menor que un 5%). Obviamente, el etanol obtenido de esta forma no viene de materia prima renovable ni tampoco puede ser considerado como combustible alternativo.

3.1.1 Vía bioquímica – fermentación

Aunque haya gran número de variables y el procesamiento pueda ser radicalmente diferente conforme la materia-prima y microorganismo utilizados, de modo general, involucra las etapas de preparación del substrato, fermentación y destilación del fermentado (Figura 3). En la preparación del substrato, la materia-prima es tratada para de ella obtener los azúcares fermentables. La fermentación es el proceso por el cual los azúcares serán transformados en alcohol y gas carbónico por la acción de microorganismos. Finalmente, en la destilación, el etanol es separado del caldo de fermentación y purificado (Machado & Abreu, 2008).

FIGURA 3. Flujograma genérico de la producción de etanol



Fuente: elaboración propia

De esa forma, cualquier producto que contenga una cantidad considerable de carbohidratos se constituye en materia-prima para obtención de alcohol. Todavía, para que sea viable económicamente, es necesario que se considere su volumen de producción, el rendimiento industrial y el costo de fabricación. De esa forma, los países producen etanol de diferentes materias primas, de acuerdo a su vocación agrícola (Tabla 1).

En la selección de un cultivo como materia-prima para la fabricación de etanol, cabe priorizar aquellos que minimicen los requerimientos de tierra, agua, aportes externos de agroquímicos, entre otros aspectos. La materia-prima representa típicamente entre un 60% a un 70% del costo final del etanol y la búsqueda de alternativas de bajo costo es fundamental. La existencia de co-productos y subproductos de valor alimenticio, industrial o energético es igualmente importante, en la medida en que puede conferir una deseable flexibilidad en la producción bioenergética, asociando la disponibilidad de biocombustibles a otras fuentes de valor económico.

Por tanto, es evidente la importancia de la biomasa lignocelulósica como una posible materia prima en la producción de etanol. Las ventajas de esos substratos son su gran disponibilidad, bajo costo (frecuentemente gratuitos), cuestiones ambientales y, más recientemente, el hecho de no competir con la producción de alimentos. El complejo lignocelulósico es el biopolímero más abundante en la Tierra, representando cerca de un 50% de toda la biomasa vegetal existente, con una producción anual estimada en 10-50 billones de toneladas al año.

Tabla 1. Materias primas utilizadas en los países productores de etanol

País	Producción 2008 (10 ⁶ L)	Materias primas
EUA	34.070	Maíz – 80% Trigo y cebada – 20%
Brasil	24.500	Caña-de-azúcar – 100%
Unión Europea	2.816	Trigo – 50% Remolacha – 35% Otros cereales – 15%
China	1900	Maíz – 70% Trigo – 30%
Canadá	900	Maíz – 70% Trigo – 30%
Tailandia	340	Melaza – 100%
Colombia	256	Caña-de-azúcar – 100%
India	250	Melaza – 100%
Australia	100	Caña-de-azúcar – 50% Trigo – 50%
Paraguay	90	Cana-de-azúcar – 100%
Otros	627	
TOTAL	65.849	

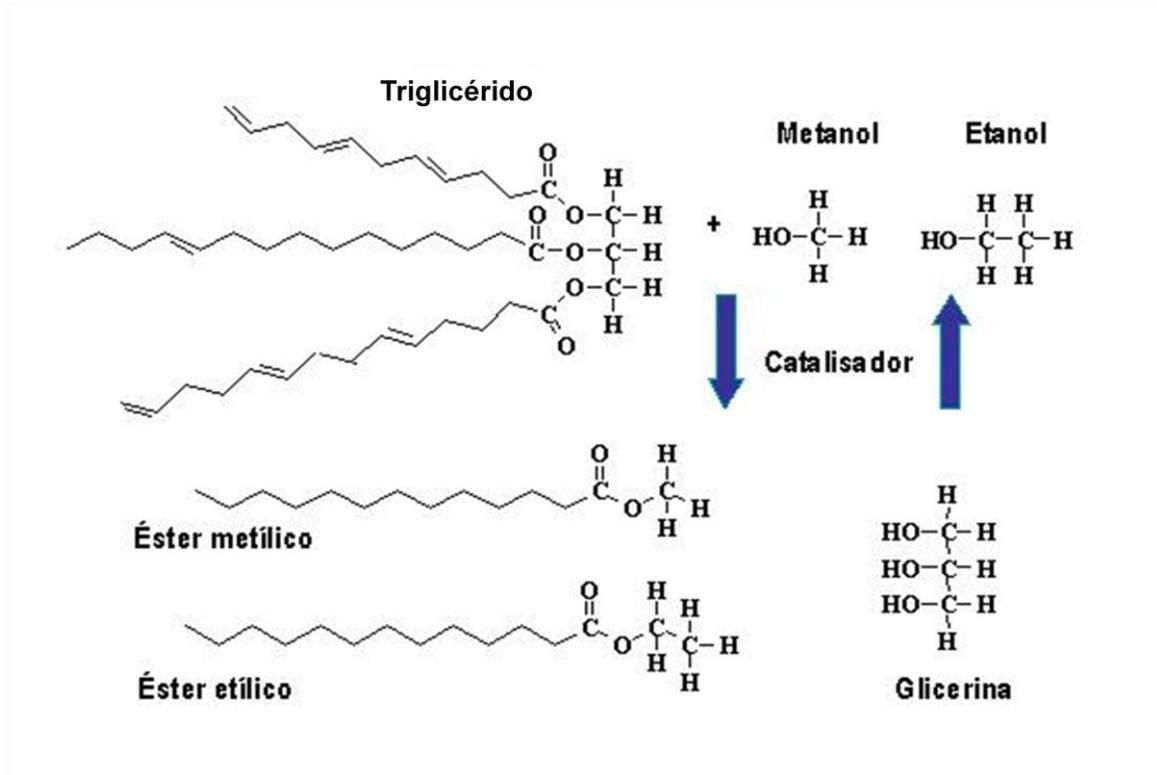
Fuentes: Biofuels Platform, 2009; Balat & Balat, 2009

3.2 Biodiesel

El biodiesel es un derivado de ácidos grasos de cadena larga, obtenidos de diferentes oleaginosas, así como también de aceite de fritura usado y de grasa animal. Su proceso de obtención actualmente se basa en la transesterificación catalítica de esas grasas en presencia de un alcohol de cadena corta (reacción presentada en la Figura 4). Este proceso es utilizado para reducir la viscosidad de los triglicéridos, mejorando sus propiedades físico-químicas, optimizando, así, su uso como combustible en motores del ciclo diesel sin la necesidad de cualquier adaptación. Por ser una reacción reversible, para que sea inducida a producir el máximo del biodiesel, exceso de alcohol debe ser utilizado. Este exceso puede ser recuperado al fin de la reacción.

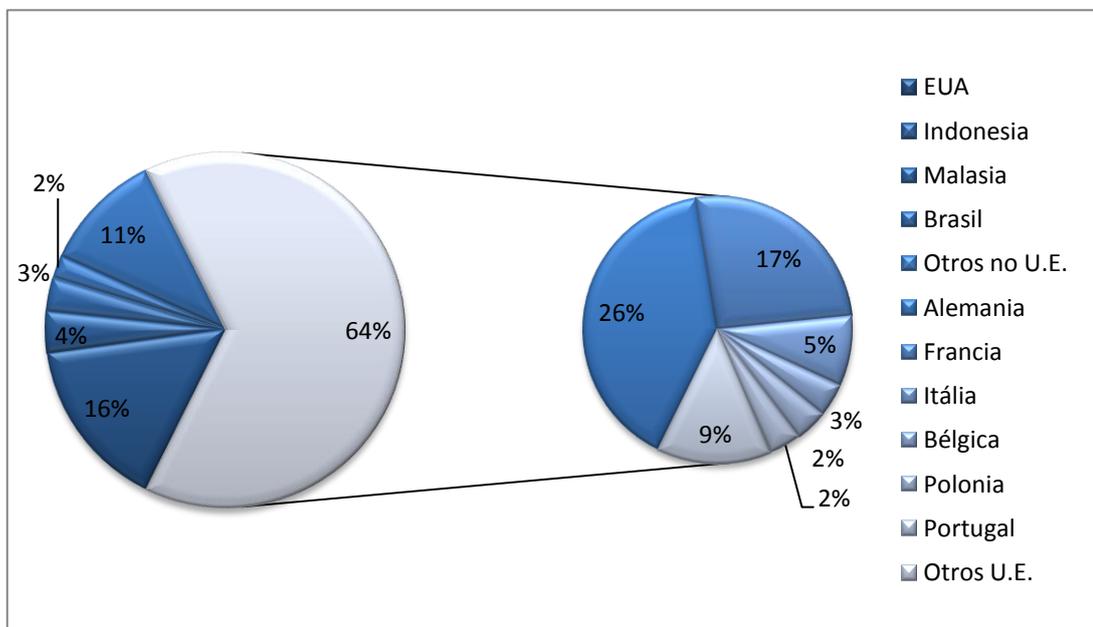
En el inicio de los años 90's, el proceso de industrialización del biodiesel fue iniciado en Europa. Por tanto, el principal mercado productor y consumidor de biodiesel en gran escala es la Unión Europea, que produce anualmente más de 7 millones de toneladas de biodiesel, cerca de 40 unidades de producción. Eso corresponde a un 64% de la producción mundial (Figura 5).

FIGURA 4. Esquema de la reacción de producción de biodiesel



Fuente: Elaboración propia

FIGURA 5. Participación de los países en la producción mundial de biodiesel (2008)

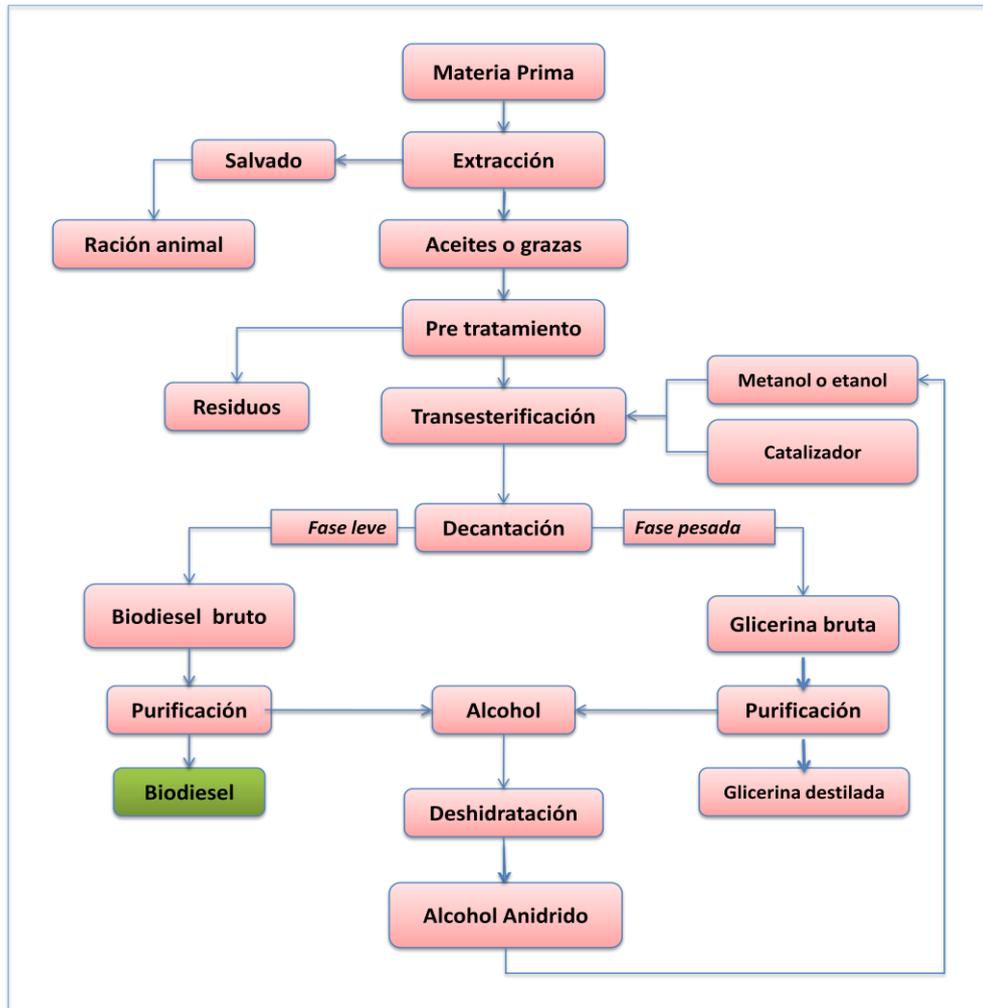


Fuentes: EBB, 2009; FAO, 2008

El biodiesel producido en el mundo proviene casi totalmente de ésteres producidos por la ruta metílica, que es una ruta totalmente dominada (Figura 6). El proceso de la obtención de los ésteres metílicos emplea el metanol (alcohol metílico) como una de las materias primas, que es generalmente obtenido de fuentes fósiles no-renovables, por medio de gas de síntesis, a partir del gas metano. El etanol tiene propiedades

combustibles y energéticas similares al metanol. Sin embargo, el metanol tiene una toxicidad mucho más elevada. Aún así, todavía hay una serie de cuestionamientos con relación a la producción del biodiesel por la ruta etílica. La transesterificación etílica es significativamente más compleja que la metílica, además de ser más lenta y exigir mayor temperatura para ocurrir, significando un procesamiento más caro.

FIGURA 6. Flujograma de la producción de biodiesel



Fuente: elaboración propia

Los catalizadores más utilizados en la reacción de transesterificación son el KOH y el NaOH. El contenido de agua en los reactivos debe ser bajo, pues pueden ser formados jabones en el proceso, lo que aumenta la viscosidad final del producto y dificulta la separación del glicerol. Ácidos también pueden ser utilizados, especialmente en aceites que contienen alta cantidad de ácidos grasos libres, pues evitan la formación de jabones, pero son mucho más lentos y necesitan de temperaturas más altas de reacción. Lo ideal sería catalizadores heterogéneos, que no siendo solubles en el medio reaccional podrían ser reutilizados y regenerados. Sin embargo, este tipo de catalizador todavía está en desarrollo. También es posible utilizarse enzimas como catalizadores, lo que ofrece ventajas como menor sensibilidad ante la presencia de agua, posibilidad de recuperación y facilidad en la

separación del biodiesel, teniendo, sin embargo, altos costos y reacciones más lentas.

Después de la reacción de transesterificación, se forman dos fases separables por decantación y/o centrifugación. La fase más pesada es compuesta de glicerina bruta, impregnada de los excesos utilizados del alcohol, impurezas de la materia prima y jabones formados a consecuencia de la presencia indeseable de agua y ácidos grasos libres - lo que lleva a la formación de espuma y dificulta la separación de las dos fases. La fase menos densa constituida de una mezcla de ésteres metílicos o etílicos, también impregnada de excesos reaccionales del alcohol y triacilglicéridos originales no reaccionados, productos intermediarios, catalizadores y otras impurezas.

Las fases separadamente son sometidas a un proceso de evaporación a una baja presión eliminándose los compuestos volátiles. De esa forma será obtenida la mezcla de ésteres como producto principal y la glicerina bruta como subproducto. El alcohol residual separado es recuperado. En seguida los ésteres son purificados por centrifugación y deshumedificación, pasando a tener las características necesarias para el atendimento a las normas de calidad del biodiesel. Además del glicerol, dependiendo de la materia prima utilizada, se puede considerar la torta de extracción del aceite como co-producto del proceso.

El biodiesel reduce los contaminadores atmosféricos más graves (partículas, tóxicos del aire de CO, hidrocarbonatos) y el oxígeno suplementar en el biodiesel permite una combustión más completa. Sin embargo, las emisiones de NOx son más elevadas en comparación con el diesel convencional. A pesar de los aspectos ambientales ventajosos, el biodiesel producido de esta forma posee algunas limitaciones: (1) su producción es dependiente de la disponibilidad de cultivos oleaginosos, que, en su mayor parte, pueden ser consideradas competidoras a la producción de alimentos; (2) la calidad del biodiesel está directamente relacionada a la composición de la materia prima. Así, el biodiesel producido por determinados aceites tiene problemas de viscosidad, principalmente en bajas temperaturas; (3) los procesos de transesterificación y purificación del aceite consumen razonablemente energía, lo que vuelve el balance energético del biodiesel poco ventajoso; (4) el metanol es un solvente de origen fósil, producido del gas natural, lo que vuelve el biodiesel metílico un combustible no completamente renovable y de manipulación peligrosa. (5) la glicerina formada en la reacción de transesterificación, aunque tenga aplicaciones, podrá volverse un problema, caso que aumente la producción de este biocombustible. Así, para garantizar la sustentabilidad de este biocombustible, diferentes alternativas han sido estudiadas, como el uso de algas como materia prima, uso de otras rutas, como hidroesterificación y uso de enzimas o catalizadores químicos heterogéneos.

3.3 Bio-gas

Hasta hace poco tiempo, el bio-gas era simplemente visto como un subproducto, obtenido a partir de la descomposición anaeróbica del desecho urbano, residuos

animales y del lodo proveniente de estaciones de tratamiento de efluentes domésticos. Sin embargo, en los últimos años, delante del gran volumen de residuos provenientes de las exploraciones agrícolas y pecuarias, así como también aquellos producidos por mataderos, destilerías, fábricas de lácteos, tratamientos de alcantarillados domésticos y entierros sanitarios, la conversión energética del bio-gas se presenta como una solución y un logro ambiental, la reducción de costos en la medida en que reduce el potencial tóxico de las emisiones de metano, al mismo tiempo en que produce energía eléctrica.

El proceso de formación del bio-gas consiste en la descomposición del material por la acción de bacterias (microorganismos acidogénicos y metanogénicos). Se trata de un proceso conocido hace mucho tiempo, que ocurre naturalmente con casi todos los compuestos orgánicos y es usado para la conversión en energía de cocimiento, iluminación y como biofertilizante, siendo muy popular en los países asiáticos, a ejemplo de China e India. El mecanismo de descomposición anaeróbica se desarrolla por la acción de un consorcio de microorganismos. El bio-gas, producto de la degradación anaeróbica, es compuesto mayoritariamente por metano (50%–70%) y CO₂. Ese gas puede ser colectado y utilizado como combustible (generación de calor o energía) (Weiland, 2010)

Los biodigestores son sistemas cerrados de degradación anaeróbica en que los gases producidos son colectados y almacenados en compartimientos llamados gasómetros para una posterior utilización o simple quema. Varios modelos de biodigestores han sido desarrollados y adaptados para buscarse un aumento de la eficiencia de esos sistemas aliados a una reducción de costos de los equipos. Los principales modelos de biodigestores son el hindú, chino y canadiense, siendo este último bastante utilizado recientemente, principalmente por el desarrollo de geomembranas que facilitan su instalación. (Kunz & Oliveira, 2006).

Actualmente la producción de bio-gas se basa principalmente en el uso de lodo del alcantarillado municipal de estaciones de tratamiento de agua y casi todo el bio-gas producido en el mundo es usado para calentamiento y producción de electricidad. El uso de metano como combustible vehicular es posible y actualmente utilizado en carácter piloto en las flotas de buses urbanos de algunas ciudades de Suecia, Francia, Italia, Suiza e Islandia. Su uso más generalizado para esa aplicación es dificultado por los siguientes factores: (1) bajo desarrollo de tecnologías para producción, principalmente relacionadas a la calidad del bio-gas a ser utilizado; (2) sistemas de distribución limitados y bajo número de estaciones de abastecimiento; (3) costos elevados de vehículos mixtos de combustibles en comparación con vehículos que utilizan etanol o biodiesel. Suecia ha puesto grandes esfuerzos en este tema, pero hay un aumento del interés del desarrollo de tecnologías en otros países, incluyendo Alemania, Austria, Francia, España, India, China y EUA (Persson *et al*, 2006).

4 CONSIDERACIONES SOBRE EL USO DE LA BIOMASA CELULÓSICA EN LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES

El término biomasa incluye toda materia orgánica de origen vegetal o animal, incluso los materiales procedentes de su transformación natural o artificial que pueden ser utilizados como combustible. En la actualidad, se acepta el término biomasa para denominar el grupo de productos energéticos y de materias primas – tipo renovable – originados a partir de la materia orgánica formada por vía biológica. Quedan excluidos de este concepto, los combustibles fósiles y los productos orgánicos de ellos derivados, aunque también tuvieran un origen biológico en épocas remotas (Seye, 2003).

La biomasa juntamente con la energía solar, representan las únicas fuentes de energía utilizadas por el hombre durante la mayor parte de la historia de la humanidad. Antiguamente, la madera era el combustible más ampliamente utilizado para cubrir las necesidades de calor y de iluminación, tanto en el ámbito doméstico como en las distintas aplicaciones industriales existentes hasta el presente momento. Del mismo modo, gran parte de las actividades realizadas por el hombre y por los animales exigía un consumo de biomasa que, posteriormente se transformaba en trabajo muscular. Sin embargo, a partir de la era industrial, su uso fue relegado a segundo plano debido a la extinción de los bosques de los países detentores de la tecnología y a la conversión de los sistemas térmicos a los combustibles fósiles.

Actualmente, los sistemas bioenergéticos presentan una marcada dicotomía entre dos grandes y diferenciados paradigmas. Por un lado, se encuentran los sistemas tradicionales, practicados hace miles de años, en los cuales la exploración de los recursos de biomasa se hace en bases extractivistas, sin adecuada valoración económica de los productos y, en general, por medio de sistemas de baja eficiencia y menor productividad, atendiendo a necesidades residenciales y de industrias tradicionales. Y por otro lado, se encuentran los sistemas innovadores y modernos, en los cuales la producción ocurre casi siempre en bases comerciales, por medio de tecnologías eficientes, hasta del punto de vista ambiental, objetivando atender a las necesidades de energía de la industria, del sector de transporte y generando electricidad. Con tales acepciones, cada vez más la evolución de la energía de biomasa, en escala mundial, apunta para la reducción de la contribución de las formas tradicionales, a ser mantenidas circunscritas a las situaciones de menor impacto, mientras las formas modernas se expanden, ocupando el espacio de las fuentes energéticas fósiles. De esa forma, la agroenergía, progresivamente, deja de ser considerada una energía “antigua” y pasa a ser reconocida como una forma energética moderna, competitiva y adecuada, en condiciones de proporcionar una nueva revolución tecnológica, incluyendo, en ese ámbito los biocombustibles celulósicos (BNDES & CGEE, 2008).

La disponibilidad de la biomasa lignocelulósica, despertó el interés para su uso como materia prima para la producción de alcohol desde el final del siglo XIX, pero

solamente en los últimos veinte años la biomasa comenzó a ser considerada como una potencial fuente de energía y esa tecnología ha sido propuesta objetivando atender al mercado de combustibles en un futuro más o menos inmediato. De hecho, diversos programas de investigación y desarrollo han sido ejecutados en el mundo para desarrollar una producción en gran escala de biocombustibles a partir de materia prima lignocelulósica. Su éxito posibilitaría la producción de biocombustibles en casi todas las regiones del mundo, aprovechándose de la alta disponibilidad de biomasa de diferentes fuentes. Sin embargo, una vez que la pared celular de las plantas es una mezcla compleja y dinámica de componentes que poseen diferentes funciones, su utilización en procesos fermentativos o termoquímicos no es simple.

La biomasa celulósica es, así, una fuente de energía derivada (1) de los productos y de los subproductos del bosque y de la industria de la madera, (2) de los residuos de cultivos agrícolas, (3) de los desechos domésticos, de instalaciones agro-pecuarias y de industrias agro-alimentares (lacticios, mataderos, etc.), (4) de los cultivos energéticos y (5) de los residuos sólidos urbanos.

Un pre-requisito para una industria competitiva de biocombustibles es el desarrollo/escoja de especies que poseen, además de las características físico-químicas deseables, alta productividad en sistemas de producción sustentables, en el caso de cultivos energéticos, o alta producción con mecanismos de colecta adecuados, si son usados residuos.

4.1 Disponibilidad y potencial de uso

Cuando se busca determinada disponibilidad de biomasa energética en un país o región, es importante considerar las restricciones de orden ecológica, económica (incluyendo la social y la política) y tecnológica. Las restricciones ecológicas están asociadas a la preservación del medio ambiente y a la calidad de vida. Las limitaciones económicas son analizadas en dos niveles. En primero lugar, es necesario saber si la biomasa a ser explorada energéticamente no tiene otros usos más económicos (industrial o alimenticio). En segundo lugar, si todos los costos de la biomasa explotada son compatibles con los beneficios energéticos y comparables con los demás combustibles. Finalmente, las restricciones tecnológicas se deben a la existencia o no de procesos confiables y operaciones para conversión de la biomasa en combustibles de uso más general (Macedo, 2003).

4.1.1 Productos y Residuos Forestales.

Según la Organización de las Naciones Unidas para Agricultura y Alimentación (FAO), en 2005 existían en el mundo 3,9 billones de hectáreas de bosques. Rusia, con 809 millones de ha es el principal país forestal del planeta, seguido por Brasil, con 478 millones de ha, Estados Unidos (303 millones de ha), Canadá (310 millones de ha) y China (197 millones de ha). Algunas naciones con bosques de menor magnitud se destacan como activos fabricantes de productos forestales y detentores de bosques plantados, a ejemplo de Finlandia, Chile y Japón. Los bosques plantados aparecen también como un componente estratégico para países como

China, Rusia y Estados Unidos, los cuales poseen fuerte dependencia de la madera como fuente de suministro de energía y materia prima para la construcción civil. La estructura de oferta de productos de madera depende de la disponibilidad de recursos forestales abundantes y de políticas públicas y países como Malasia, Indonesia, Nueva Zelandia, Chile y Brasil están aprovechando las oportunidades existentes en el mercado internacional para establecerse como fabricantes de productos de madera (MAPA, 2007).

Son considerados residuos forestales todos los materiales orgánicos que sobran en el bosque después de la cosecha. Podemos citar los residuos leñosos - sobras de madera, con o sin cáscara, las ramas gruesas y delgadas, las hojas, los troncos, las raíces y la cáscara. Ellos constituyen un recurso importante en materia de aprovechamiento energético. Pueden ser utilizados para producción de energía eléctrica o de energía eléctrica y calor simultáneamente (centrales de cogeneración).

4.1.2 Residuos agrícolas y agroindustriales

Aunque el volumen de los residuos generados en la producción agrícola sea muy elevado (en el orden de centenas de millones de toneladas anuales) una parte relativamente pequeña sería aprovechable para energía hoy en la ausencia de tecnología/costos adecuados de la recolección y el transporte. Existen, sin embargo, diversos estudios analizando el potencial de inúmeros residuos agrícolas para producción de biocombustibles, considerando aspectos de logística y uso actual (si ya son normalmente retirados del campo, si una parte es necesaria como cobertura de suelo, cual su proximidad de plantas agroindustriales, perecibilidad), además de su producción y características físico-químicas (KIM & DALE, 2004).

4.1.3 Cultivos dedicados

Aunque el uso eficiente de residuos y co-productos parezca ser más viable en el corto plazo, problemas relacionados a la logística, como recolección y transporte deberán ser resueltos y representan un gran cuello de botella para un uso más amplio. Así, en cualquier escenario analizando el uso de la energía de la biomasa en mayor escala en las próximas décadas, en el ámbito mundial, posiblemente se concluirá que hay un gran potencial de uso de cultivos plantados exclusivamente para ese fin. Eso se da porque los cultivos celulósicos dedicados podrán ser mejorados para las características deseables en el proceso, contribuyendo, incluso, para su simplificación y disminución de costo. Además de eso, el mejoramiento para aumentar la tolerancia a los estreses bióticos y abióticos posibilitaría la producción de esos cultivos en áreas marginales donde la producción de alimentos es inviable.

Para la elección de una especie energética se debe llevar en cuenta su composición e indicadores agronómicos como la productividad, costo de producción, adaptabilidad a diferentes suelos y climas. Naturalmente, los cultivos adecuados dependen del clima local donde serían producidos.

El empleo de gramíneas forrajeras tropicales o subtropicales como *Miscanthus*, *Panicum*, *Pennisetum* y *Brachiaria* para la producción de biocombustibles ha sido

apuntado como de gran potencial, pues esos cultivos presentan innumerables ventajas, además de la facilidad de plantación, cultivo y cosecha (Usberti Filho *et al.*, 1988; Souza e Silveira, 2006):

- ✓ Presentan, en general, buena amplitud de adaptación a condiciones ambientales (clima, suelo, etc.) pudiendo ser cultivadas aunque en áreas marginales, donde otros cultivos energéticos no son recomendadas;
- ✓ Son perennes, en su mayoría. Por tanto, la inversión para la instalación de campos de producción se concentra en el primero año. En los años subsecuentes se hace necesaria solamente la aplicación correcta de insumos para el mantenimiento de su potencial productivo;
- ✓ Permiten diversos cortes (cosechas) durante el año agrícola, dependiendo de la especie empleada. Por tanto, la demanda de mano de obra rural es constante durante seis a ocho meses por año, disminuyendo considerablemente el costo social de la mano de obra desactivada durante largos períodos;
- ✓ Sus campos de producción pueden también ser usados como pastajes en períodos en que el proceso de producción de etanol sufra mantenimientos para su continuidad como en el caso de limpieza y restauración de la maquinaria de las destilerías.
- ✓ Amplia utilización para la alimentación animal, de forma que el área de producción de semillas en diversos países ya es expresiva.

Otros cultivos potenciales dedicados son las especies arbóreas de rápido crecimiento, como *Populus*, *Salix*, *Eucaliptus* y especies nativas de diferentes regiones.

4.2 Composición y estructura de la pared celular

Los combustibles celulósicos son producidos vía termoquímica o bioquímica. En ambas, diferentes aspectos relacionados a la composición de la biomasa tienen mayor o menor importancia. En la tecnología bioquímica, ocurre una hidrólisis de los polisacáridos presentes en la pared celular a azúcares simples que serán fermentados a etanol. Así, la composición y la estructura de la pared celular son de fundamental importancia. Ya en los procesos termoquímicos la biomasa es transformada en un gas de síntesis que será subsecuentemente convertido a biocombustible. La biomasa para estos procesos debe, entonces, poseer alta densidad, baja composición de minerales y baja humedad (menor al 15%). La composición y estructura de la pared celular no son tan importantes (Tabla 2).

La presencia de pared celular es una característica intrínseca a las células vegetales, que presentan pared primaria y secundaria, y una lamela media, presente en la unión de las paredes de células vecinas. La pared celular vegetal es formada en la fase de crecimiento, siendo considerada no-especializada. Mientras la pared celular secundaria se forma después de finalizar el crecimiento celular, y puede volverse una estructura altamente especializada dependiendo de su ubicación. A pesar de la diversidad morfológica, de modo general, la pared celular es formada

principalmente de polisacáridos (celulosa, hemicelulosa y lignina), seguida en cantidad por la lignina (10-25%), que posee la función estructural y da resistencia a la planta a humedad y ataques biológicos. Esa fracción desempeña un rol fundamental para el éxito de la tecnología de hidrólisis, una vez reviste las moléculas de celulosa y hemicelulosa, dificultando su acceso. (Figura 7)(US DOE, 2006).

Tabla 2. Grado de importancia de características físico-químicas de la biomasa para diferentes tecnologías en la producción de biocombustibles

Criterio	Ruta bioquímica		Ruta termoquímica	
	Hidrólisis ácida	Hidrólisis enzimática	Gasificación	Combustión
Cantidad de carbohidratos	+++	+++	+	+
Estructura y cantidad de lignina	+++	+++	+	+
Cristalinidad de la celulosa	++	+++	+	+
Densidad	+	++	+++	+++
Tamaño de la partícula	++	++	++	++
Contenido de extractivos	+	+	+++	+++
Contenido de nitrógeno	+	+	+	+
Contenido de azufre	+	+	++	++
Contenido de otros inorgánicos	++	++	++	++
Valor calorífico	+	+	++	+++

* +++ mucha importancia; ++ media importancia; + poca importancia

FUENTE: elaboración propia

La arquitectura de la pared celular es determinada, principalmente, por la celulosa (polisacárido cristalino) que forma un sistema de fibrillas entrelazadas, embebidas por una matriz amorfa, formada de hemicelulosas, pectinas, glicoproteínas (proteínas estructurales y enzimas). Substancias incrustantes, tales como la lignina y la suberina, presentes en ciertos tejidos, son depositadas en esta matriz. Las fibrillas de celulosa son de diferentes tamaños. Moléculas lineares de celulosa, paralelas entre sí, se unen en manojos formando las microfibrillas. Las microfibrillas por su vez, se enrollan unas sobre las otras para formar las fibrillas (o macrofibrillas) de celulosa.

La **celulosa** es el carbohidrato más abundante en la naturaleza, estando presente en cantidades de 20-40% de la materia seca de todas las plantas superiores. Es insoluble en agua y constituida por cadenas lineares que contienen tres a cinco mil residuos de glucosa unidos y constituye el esqueleto que da soporte a las otras moléculas de la pared celular primaria (Figura 8).

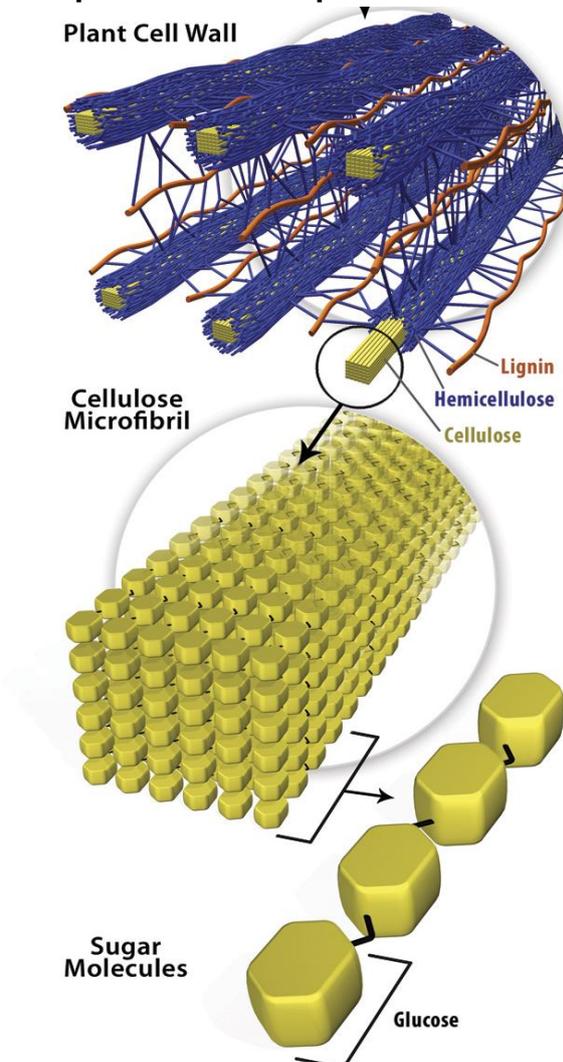
La **hemicelulosa** está constituida principalmente de xiloglucanas que contribuyen con aproximadamente 20-25% de los constituyentes de la pared celular primaria. Son polisacáridos flexibles, que característicamente se ligan a la superficie de la

celulosa. En general, las xiloglucanas están ligadas a microfibrillas de celulosa, pectinas y lignina por ligamentos cruzados que estabilizan la pared celular.

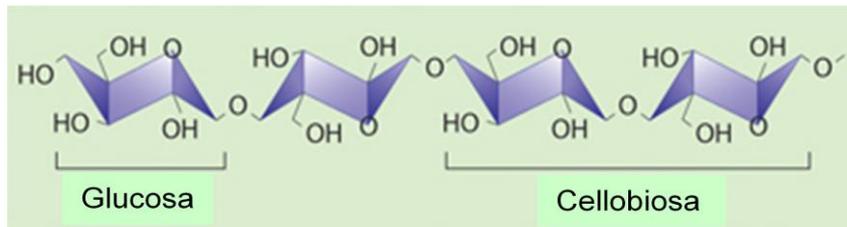
Pectinas son generalmente consideradas polisacáridos ricos en ácido galacturónico que ocurren en la lámina mediana y en otras membranas de la pared celular. De un modo general, son constituidas por polímeros lineares de ácido galacturónico y residuos de ramnogalacturonanas, que consisten de unidades de ácido galacturónico alternadas con unidades específicas de ramnosa. La delgada estructura química de las pectinas puede ser extremadamente heterogénea entre las especies de vegetales, entre tejidos y hasta partes de un mismo tejido.

La **lignina**, un polímero de alto grado de carbono, es uno de los mayores componentes de algunas paredes secundarias. No es constituido de azúcares y aparece impregnando las paredes celulares de ciertos tejidos como, por ejemplo, las células del xilema y del esclerénquima, dándoles rigidez, resistencia, cohesividad y hidrofobicidad.

FIGURA 7. Diseño esquemático de la pared celular de las plantas



Fuente: US DOE, 2009

FIGURA 8. Estructura química de la celulosa

Fuente: US DOE, 2006

4.3 Caracterización de la biomasa

La biomasa celulósica, especialmente proveniente de residuos, está compuesta por una gran cantidad de partículas que pueden ser de diferentes formas y tamaños (geométricamente diferentes) y tener características físico-químicas específicas. Objetivando obtener su aprovechamiento más eficiente en sus más diversas aplicaciones, es necesario estudiar las características físico-geométricas, físico-químicas y térmicas de las partículas.

La caracterización de la biomasa generalmente es hecha por medio de procedimientos de vía húmeda, usando métodos tradicionalmente utilizados en nutrición animal, como Van Soest (1963). En los EUA, diversos métodos de cuantificación de la biomasa adoptados fueron estandarizados por el “National Renewable Energy Laboratory” y se basan en los procedimientos adoptados por la TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) y “ASTM International Standards”, también por vía húmeda (NREL, 2008).

En los últimos años se han desarrollado métodos de cuantificación de los componentes de la biomasa por espectroscopia de infrarrojo próximo (NIRS). Por un lado, la gran ventaja de la técnica reside en el hecho de ser no destructivo y, por tanto, la muestra puede ser analizada en su estado bruto o mínimamente procesada, que genera economía de reactores y tiempo de análisis. Por otro lado, como el método necesita de análisis estadística multivariada, es necesario un gran universo de muestras, caracterizado previamente por otros métodos, para la elaboración de un modelo que sea robusto y confiable.

Varias análisis pueden ser aplicadas para la caracterización estructural de lignina presente en la biomasa: (1) análisis elemental, para la determinación de las concentraciones relativas de C, H, N y S; (2) espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), para obtención de informaciones estructurales por la observación de diversas funciones químicas presentes en la lignina; (3) espectroscopia UV/Vis para determinación de grupos OH fenólicos y de grupos carbonílicos; (4) espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), por la cual es posible determinar los grupos aromáticos y alifáticos presentes en la cadena, así como también hidrógeno (El Mansouri, *et al.* 2007).

Con relación a la celulosa, un punto importante se refiere a como ella se encuentra distribuida en las células y, principalmente, como son sus relaciones con otros componentes de la biomasa como la lignina y la hemicelulosa, de tal forma que su

extracción ocurra en procesos menos agresivos. Métodos espectroscópicos pueden ser utilizados para caracterización de celulosa y hemicelulosa, tanto en muestras extraídas, como en muestras brutas de material lignocelulósico (Atalla & Isogai, 1998).

4.4 Rutas en la producción de biocombustibles de la biomasa

La biomasa celulósica puede ser convertida en diferentes clases de compuestos con propiedades de combustible vehicular como alcoholes (metanol, etanol, butanol); ésteres (ésteres de ácidos grasos – biodiesel); hidrógeno y hidrocarburos ("gasolina verde", diesel y combustible de aviación), por una vasta gama de procesos químicos o bioquímicos, siguiendo tres rutas principales. Esos procesos incluyen la producción de gas de síntesis ("syngas") por gasificación, bio-aceite por pirólisis o licuefacción e hidrólisis de biomasa para la producción de monómeros de azúcar y posterior fermentación a etanol u otros biocombustibles.

Todas esas rutas tienen en común el uso de catalizadores químicos o biológicos en sus procesos. Los catalizadores químicos difieren de los biológicos en varios aspectos, pudiendo ser utilizados en condiciones mucho más amplias. Por un lado, de modo general, el tiempo de residencia para una reacción usando catalizadores biológicos es medido en días, en comparación con segundos o minutos de catalizadores químicos. Por otro lado, los catalizadores biológicos son muy selectivos para determinadas clases de reacciones como la hidrólisis y la fermentación, lo que normalmente lleva a una formación menor de co-productos.

No existe actualmente una clara ventaja comercial o técnica entre las rutas bioquímicas y termoquímicas, aunque haya muchos años de investigación, desarrollo e innovación (PD&I) en escala demostrativa, en muchos casos. Ninguna de las rutas fue todavía comprobada en escala comercial plena, todas están en continuo desarrollo y evaluación, y poseen importantes barreras técnicas y ambientales a ser aún superadas.

Para la ruta bioquímica, aún hay mucho a ser hecho en términos de mejora de las características de materias primas, reduciendo los costos por el perfeccionamiento del pre-tratamiento, aumento de la eficacia y disminución de los costos de producción de las enzimas y avances en la integración total del proceso.

De forma general, hay menos barreras técnicas para la consolidación de las rutas termoquímicas, una vez que gran parte de las tecnologías ya está comprobada. Un problema se refiere a garantizar una cantidad suficiente de materia prima con un costo razonable, entregado en la puerta de fábrica, con la finalidad de atender la escala necesaria para que los procesos se vuelvan económicos. También se hace necesario perfeccionar la gasificación de biomasa.

Aunque ambas las rutas tengan similar potencial de rendimiento en términos de energía, en la práctica ocurren rendimientos diferentes en términos de litros por tonelada de materia-prima. Esas variaciones entre los varios procesos en desarrollo, juntamente con las variaciones entre los rendimientos de biocombustibles a partir de

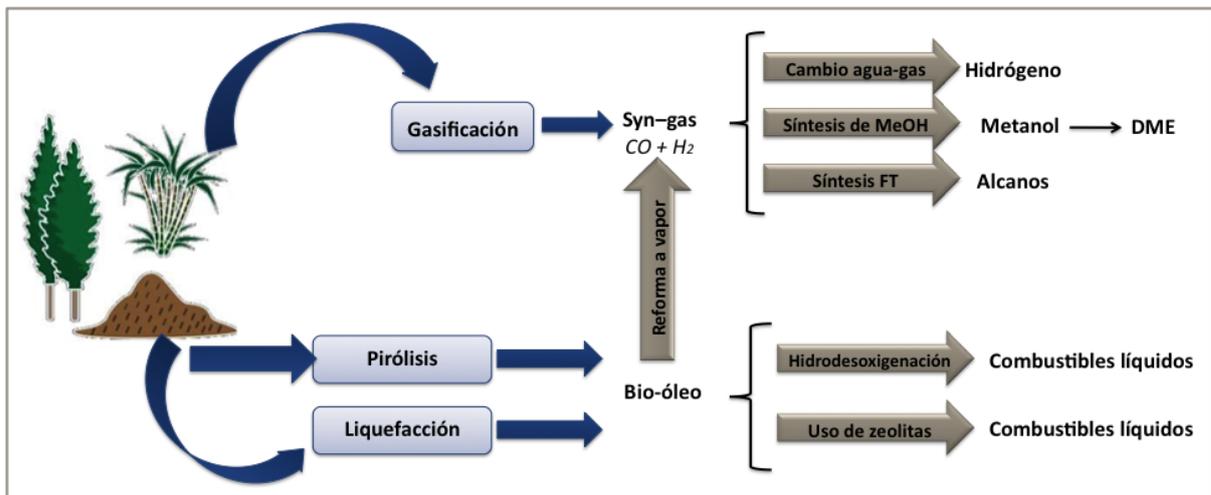
diferentes materias primas, traen gran dificultad en la evaluación y comparación de procesos.

Es importante también resaltar que aunque las rutas para producción de biocombustibles celulósicos sean frecuentemente estudiadas en separado, es probable que solamente su aplicación integrada viabilice la producción de biocombustibles de segunda generación. Este uso combinado constituirá las biorefinerías en el futuro.

5 PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES POR LAS RUTAS TERMOQUÍMICAS - GASIFICACIÓN

Las rutas termoquímicas se basan en la utilización de calor como fuente de transformación de la biomasa, por dos abordajes básicos (Figura 9). El primero es la gasificación de la biomasa y su conversión en hidrocarburos y el segundo es la licuefacción de la biomasa directamente por pirólisis de alta temperatura o licuefacción de alta presión. Esos métodos han sido desarrollados para la conversión de la biomasa residual obtenida a partir de las actividades agrícolas y forestales y de las industrias de transformación agro-alimentaria y de la madera en energía útil. La elección del proceso de conversión depende del tipo y cantidad de biomasa disponible, de la forma deseada de la energía, es decir, las necesidades de uso final, de las normas ambientales, de factores económicos y otros factores específicos de proyecto. Aunque esas rutas no sean utilizadas para la producción de biocombustibles en escala industrial, actualmente existen algunas iniciativas de industrialización como puede ser observado en la Tabla 3.

FIGURA 9. Procesos termoquímicos para producción de biocombustibles



Fuente: elaboración propia

La gasificación es un proceso que convierte un insumo sólido o líquido en un gas (también llamado de *producir gas* o gas pobre) con características básicamente combustibles, por su oxidación parcial a temperaturas intermedias (400-900 °C), por encima de las recomendadas para pirólisis y por debajo de las recomendadas para combustión. Los principales compuestos resultantes son monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂), metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N₂), cuyas concentraciones varían de acuerdo a las condiciones operacionales utilizadas. Ese gas es conocido como gas pobre, debido a la cantidad de aire inferior a la estequiométrica (mínimo teórico para la combustión) lo que significa que ese gas posee bajo poder calorífico.

En el proceso son suministradas cantidades restringidas de oxígeno, en la forma de oxígeno puro o simplemente aire atmosférico, dependiendo, principalmente, del uso final del gas obtenido. El material sólido puede ser también gasificado en la

presencia de cantidades relativas de vapor de agua súper calentado siendo incorporadas al agente de gasificación (oxígeno o aire), con el objetivo principal de producir una mezcla gaseosa especial, conocida como gas de síntesis (o *syngas*), básicamente rica en hidrógeno y monóxido de carbono y cuya combustión es más eficiente que aquella del combustible original. Así, el gas de síntesis puede ser quemado directamente en motores de combustión interna, usado para producir metanol y hidrógeno, o aún convertido en combustible sintético por el proceso Fischer-Tropsch.

La gasificación es considerada una técnica limpia de disposición de residuos y una tecnología importante para el desarrollo de energía renovable. El gas obtenido tiene como aplicaciones prácticas la combustión de motores alternativos de combustión interna y turbinas a gas para la generación de energía mecánica y eléctrica (accionamiento de máquinas de flujo); la generación directa de calor; o como materia prima en la obtención de combustibles líquidos. De esa manera, varios estudios están siendo realizados considerándose la gasificación de diversos tipos de biomasa tales como bagazo de caña, cáscara de arroz, residuos del café, carbón mineral y cáscara de madera.

5.1 Historia

La tecnología de conversión de material orgánico o carbonífero en gas combustible tuvo origen en las últimas décadas del siglo XVIII y la primera compañía de gas de carbón mineral inició sus operaciones en Londres en 1812 para iluminación pública. Con el perfeccionamiento de las técnicas de gasificación, la industria de manufactura de gas creció rápidamente, siendo gran responsable por la utilización industrial de carbón en gran escala. En la época de la Primera Guerra Mundial se gasificaban principalmente lignito y turfa, debido a su abundancia y a la posibilidad de ser proveídos en las especificaciones requeridas. En regiones donde esas materias primas no estaban disponibles, las instalaciones fueron modificadas para uso de biomasa. Con el surgimiento de líneas de distribución de gas natural y substitución en gran escala de combustibles derivados del petróleo, casi todas las plantas fueron desactivadas, siendo usadas solamente en situaciones excepcionales como en Sudáfrica y algunas regiones de la antigua URSS (Reed, 1981; Lora *et al.*, 2008).

La tecnología de gasificación tuvo poca evolución además de la etapa de desarrollo alcanzada al final de la 2^{da} Guerra Mundial. Sin embargo, en el inicio de la década de 1970, debido a las crisis del petróleo, los esfuerzos de diversificación del uso de la biomasa crecieron substancialmente. Ya en los años 1990 comienza a aparecer un relevante interés por los sistemas combinados de generación de energía eléctrica y calor en los procesos (co-generación), abriendo una nueva y potencial ruta de oportunidades para la gasificación de biomasa principalmente en sistemas de grande porte. Hoy existe un difundido y sustentado esfuerzo en todo el mundo para la mejoría de proyectos de gasificadores en los campos de aplicación de esta tecnología, principalmente direccionada para la generación de electricidad,

biocombustibles líquidos y obtención de insumos de alto valor agregado por las rutas químicas adecuadas (Kirubakaran, 2009).

Tabla 3. Iniciativas de industrialización – ruta termoquímica

Empresa	Local	Materia prima	Producto	Escala	Website
Chemrec AB	Suecia	Lignocelulosa; licor negro	Metanol, DME;	Piloto	http://www.chemrec.se
Cutec	Alemania	Lignocelulosa – paja, madera, residuos orgánicos	Combustibles - FT	Piloto	http://www.cutec.de
ECN	Países Bajos	Lignocelulosa	Combustibles sintéticos	Demonstración	http://www.ecn.nl
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH	Alemania	Lignocelulosa	Combustibles sintéticos	Piloto	http://www.fzk.de/biolig
NSE Biofuels Oy, a Neste Oil and Stora Enso JV	Finlandia	Lignocelulosa – residuos forestales	Combustibles - FT	Demonstración	http://www.nesteoil.com www.storaenso.com
Range Fuels, Inc.	EUA	Lignocelulosa – madera	Alcoholes	Piloto	http://www.rangefuels.com/
Research Triangle Institute	EUA	Lignocelulosa	Combustibles – FT, alcoholes	Piloto	http://www.rti.org/process
Southern Research Institute	EUA	Lignocelulosa – carbón vegetal y residuos municipales	Combustibles – FT, alcoholes	Piloto	http://www.carbontoliquids.com/
Tembec Chemical Group	Canadá	Lignocelulosa – industria papelera	Etanol	Demonstración	http://www.tembec.com
Vienna University of Technology	Austria	Lignocelulosa y gas de síntesis de carbón mineral	Combustibles – FT, alcoholes	Piloto	http://www.ficfb.at

Fuente: Elaboración propia

5.2 Tipos de gaseificadores

Básicamente, una instalación de gasificación está constituida por los siguientes elementos: (1) pre-procesamiento: estoque, transporte y reducción del tamaño de la biomasa; (2) gasificación; (3) tratamiento del gas - enfriamiento y limpieza; y (4) tratamiento de residuos.

Los reactores utilizados en los procesos de gasificación son clasificados conforme la presión de trabajo (baja presión o presurizados), el tipo de lecho (fijo o fluidizado), el tipo del agente gasificador (aire, vapor de agua, oxígeno o hidrógeno), la dirección del movimiento relativo de la biomasa y del agente gasificador (con corriente o flujo directo, contracorriente o contra-flujo, flujo cruzado, lecho fluidizado y lecho arrastrado) y el tipo y forma de la biomasa utilizada (residuos agrícolas, residuos industriales, residuos sólidos urbanos, biomasa *in natura*, biomasa peletizada, biomasa pulverizada). Un gasificador ideal deberá ser capaz de producir un gas combustible limpio y de alta calidad a partir de una gran variedad de combustibles, de trabajar eficientemente sin atención constante, de responder rápidamente a las alteraciones de carga, además de ser barato y durable. En la práctica estos requisitos son mutuamente conflictivos, determinando que para cada proyecto se haga un estudio relacionado al combustible utilizado y al uso final deseado (Goyal *et al.*, 2008; Lora *et al.*, 2008).

Gasificadores de Lecho Fijo: Entre las varias tecnologías de gasificación, la más difundida y dominada operacionalmente es basada en reactores de lecho fijo. En este sistema la materia a ser gasificada se mueve por acción de la gravedad, es decir, presenta un movimiento descendente en el interior del reactor. Los gasificadores de lecho fijo están divididos en contracorriente, concorriente y flujo cruzado. Esta tecnología presenta ventajas para la conversión de la biomasa en pequeña escala, además de presentar elevada eficiencia energética. Esos gasificadores son sistemas simples pudiendo trabajar con combustibles de alta densidad y baja granulometría (10-100 mm), tales como pequeños trozos de madera y carbón. En la Tabla 4 están comparadas las ventajas y desventajas de ese tipo de gasificador.

Tabla 4. Ventajas y desventajas de los gasificadores de lecho fijo para biomasa

Ventajas	Desventajas
Unidades simples y baratas	Pocas posibilidades para controlar la región central de la reacción
Alta eficiencia térmica (contracorriente)	Requiere un combustible uniforme para alcanzar operación óptima
Alta eficiencia de conversión de carbono	Alto grado de alquitrán en el gas (contracorriente)
Bajo grado de partículas de cenizas en el gas	Posibilidad de aglomeración y fragmentación de las cenizas en la parrilla y en los refractarios
Bajo grado de alquitrán	Baja capacidad volumétrica

Fuente: Lora *et al.*, 2008

Gasificadores de Lecho Fluidizado: Hace muchos años los gasificadores de lecho fluidizado son utilizados en la conversión termoquímica de la turfa. Actualmente, esos equipos utilizan como combustibles bagazo de caña, cáscara de arroz, serrín, etc. Estos equipos tienen como característica principal la utilización de un material inerte con granulometría con un promedio de 250µm, cuya principal función en el lecho es posibilitar un mejor contacto entre sólido-gas, aumentar las tasas de reacción y consecuentemente, aumentar la eficiencia del proceso. Diferentemente de los gasificadores de lecho fijo, los gasificadores de lecho fluidizado son adecuados a la conversión de una mayor cantidad de biomasa (hasta 20 ton/h).

5.3 Calidad y limpieza del gas de síntesis

El gas producido en el proceso de gasificación contiene monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂) y metano (CH₄), siendo esos componentes fundamentales en la determinación del poder calorífico del gas obtenido. Además de estos componentes citados anteriormente, el gas generado en el proceso contiene diversos otros gases inertes, tales como: dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂), vapor de agua, etc. Las impurezas contenidas en el gas generado son problemáticas en el proceso de gasificación. Esos contaminantes cuando no son removidos, causan graves problemas en los equipos que utilizan el gas como combustible. Uno de los mayores contaminantes presentes en el gas de biomasa es el alquitrán, compuesto constituido de una compleja mezcla de hidrocarburos, principalmente aromáticos. El grado de alquitrán y particulados en el gas obtenido a través del proceso de gasificación, puede variar de acuerdo al tipo de reactor utilizado en la producción del gas (Fonseca, 2009).

Los métodos de remoción del alquitrán pueden ser primarios o secundarios. En los métodos primarios ocurre un tratamiento interno al gasificador, con el objetivo de prevenir o convertir el alquitrán. Los secundarios son métodos de tratamiento químicos o físicos donde el alquitrán es removido después de la gasificación. El craqueamiento catalítico es un método químico de remoción de alquitrán bastante eficiente donde son utilizados catalizadores como dolomita, silicato de hierro y compuestos de níquel. Ya los métodos mecánicos son sistemas compuestos de ciclón, filtros de mangas, filtros cerámicos, lavadores de gases y separadores. También presentan gran eficiencia en la remoción del alquitrán, sin embargo, pueden ser considerados inviables en casos que utilizan agua como fluido de limpieza una vez que el agua utilizada se vuelve un efluente de difícil tratamiento y desecho (CENBIO, 2002).

5.4 Producción de biocombustibles a partir del gas de síntesis

El gas de síntesis, compuesto básicamente por una mezcla de hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO), es inodoro, incoloro y tóxico. Presenta una gama de aplicaciones, algunas en escala industrial y otras todavía en fase de investigación. Los procesos de síntesis de combustibles presentan una serie de requerimientos en relación a la presión, temperatura en el reactor, tipo de catalizador y relación H₂/CO

en el gas de síntesis. Otro factor importante es la calidad del gas respecto a los niveles de H₂S y otros compuestos sulfurados, partículas, alquitrán y compuestos alcalinos. La calidad requerida del gas depende de cuál es el proceso que utiliza el gas de síntesis como materia prima, pero, en general, las características y condicionamiento del gas de síntesis son más críticas para las aplicaciones de síntesis de combustibles y productos químicos que para las aplicaciones de hidrógeno y gas combustible (Goyal *et al.*, 2008).

5.4.1 Producción de hidrógeno por la reacción de cambio agua-gas

La producción industrial de hidrógeno, actualmente utilizado principalmente para la síntesis de amoníaco y reacciones petroquímicas, es la principal utilización del gas de síntesis hoy. El hidrógeno también puede ser usado como un combustible directamente en células a combustible y es un reagente esencial en diversas estrategias de conversión de biomasa así como también en las refinerías petroquímicas.

En la reacción de cambio agua gas (“Water Gas Shift” – WGS) el monóxido de carbono reacciona con el agua para formar CO₂ y H₂ y de esa forma la relación CO/H₂ del gas de síntesis es ajustada para otros usos. La producción industrial de hidrógeno por la reacción WGS es hecha en dos reactores en serie:

- (1) Reactor de alta temperatura en WGS actuando a 350-500 °C, con un catalizador de óxido de hierro donde la concentración de CO disminuye para 2-3%
- (2) Reactor WGS a baja temperatura (cerca de 200 °C), con un catalizador de cobre donde la concentración de CO llega a un 0,2%.

Una purificación adicional del H₂ puede ser hecha, caso sea necesario, haciéndose adsorción membranas de paladio (Fonseca, 2009; Kirubakaran, 2009; Spath & Dayton, 2003).

5.4.2 Producción de metanol

El metanol puede ser usado directamente como combustible para transportes en motores de combustión o para alimentar células a combustible de metanol, pero constituye una parte muy limitada en los vehículos actuales. En Europa, el límite de mezcla es de un 3% en volumen de gasolina. Los beneficios incluyen mayor número de octano, la mejora de la calidad de las emisiones totales (menos de carbono y hidrógeno, más oxígeno), y una mayor eficiencia térmica que los combustibles fósiles de transporte (Balat *et al.*, 2009). Desventajas del uso del metanol: el contenido energético significativamente menor en el combustible, en comparación a la gasolina, su alta toxicidad, y el aumento de las emisiones de combustión de NOx y de formaldehído (DOE, 2006).

La tecnología de producción de metanol a partir de biomasa evolucionó mucho en los últimos 20 años, alcanzando mayor eficiencia de conversión y menores costos, pero el concepto de integración completa de la gasificación, limpieza del gas y síntesis del metanol no es todavía comercial. La tecnología comprende la

gasificación de la biomasa; limpieza del gas de síntesis y reformulación para CO y H₂, ajustando la razón molar CO/H₂ para 2. El gas resultante es comprimido y, por catálisis, produce el metanol y agua, que es separada por destilación.

La síntesis del metanol es hecha por la hidrogenación de los óxidos de carbono en la presencia de catalizadores basados en óxido de cobre, óxido de zinc, u óxido de cromo, la presión de 60 – 70 bar y temperatura de 210 – 300°C. Esta reacción es altamente exotérmica, y, como subproducto del proceso es generado vapor a aproximadamente 40 bar (Ekbom *et al.*, 2005; Huber *et al.*, 2006).

5.4.3 DME

En los últimos años, el dimetil-éter (DME) ha atraído una gran atención mundial en función de su potencial como una fuente alternativa de energía. Por poseer características físicas semejantes a las del GLP (gas licuado de petróleo), puede ser distribuido y estocado, utilizando prácticamente la misma tecnología empleada para el GLP. Motores a diesel pueden quemar DME con algunas modificaciones, alcanzando más bajas emisiones de particulados (hollín) y NOx. Otro aspecto considerado es la posibilidad de utilización del DME en la generación de hidrógeno para células a combustible y en termoeléctricas, además de la aplicación como materia prima para la industria química. La mayor desventaja del DME es el hecho de ser gaseoso bajo presión y temperatura normales, lo que implica la necesidad de una infra-estructura especial de distribución. Cuando usado como un combustible para motores diesel, el vehículo necesita un tanque de almacenamiento de combustible dos veces más grande que un tanque de combustible diesel convencional en razón de la menor densidad energética. La viscosidad relativamente baja provoca fuga en bombas e inyectores de combustible. (Phillips & Reader, 1998).

El DME ha sido tradicionalmente producido en un proceso de dos etapas a partir de la deshidratación del metanol. Diversos estudios han sido hechos de modo a desarrollar una tecnología para sintetizar directamente el DME a partir de gas de síntesis y, de este modo, producirlo a un costo menor y en cantidades suficientes para ser usado como combustible. La síntesis de DME a partir de gas de síntesis está compuesta por tres reacciones: síntesis del metanol, deshidratación del metanol y la reacción de desplazamiento. La reacción global es exotérmica siendo que hay un aumento mayor de calor en la etapa de la síntesis del metanol. DME no es actualmente producido a partir de gas de síntesis, aunque en Suecia la empresa Chemrec posea una planta en operación desde 2008 usando licor negro del proceso de pulpado del papel como materia prima (Ekbom *et al.*, 2005; Chemrec, 2009).

5.4.4 Síntesis Fischer-Tropsch

La tecnología conocida con Fischer-Tropsch puede ser considerada única en muchos sentidos debido a su proposición de “construir” cadenas de hidrocarburos más largas a partir de moléculas menores originadas de una materia prima carbonada como el carbón, por ejemplo, combinada con hidrógeno, en la forma de lo

que se conoce como gas de síntesis. Después de “construidas”, las cadenas de hidrocarburos pueden ser convertidas en combustibles vehiculares líquidos para consumo final, como la gasolina y el oleo diesel, entre otros insumos, para la industria química y automotora.

Ese proceso fue descubierto en la década de 1920 y conquistó su lugar en el sector industrial en 1935 en una planta piloto que operaba en condiciones de presión atmosférica, construida por la empresa Ruhrchemie AG, en Alemania. En 1935, después del régimen nazista asumir el poder y iniciar su búsqueda por la independencia de petróleo, cuatro plantas FT de proporciones comerciales fueron construidas por la misma empresa, que juntas, llegarían a una capacidad de 720-868.000 barriles por día de gasolina, diesel, aceites lubricantes y productos petroquímicos. Esas plantas operaban en condiciones de presión atmosférica o presiones con un promedio de 5-15 atm, con temperaturas entre 180 y 200 °C y utilizaban el gas de síntesis proveniente de carbón mineral, con catalizador a base de cobalto. Otras plantas fueron construidas fuera del territorio alemán, en Francia, Japón y, más tarde, en Sudáfrica, EUA, Malasia y Qatar. Sin embargo, después de la II Guerra Mundial, con la caída del precio del petróleo, el proceso dejó de ser viable, y hoy existen pocas plantas que todavía utilizan la síntesis de Fischer-Tropsch (Tabla 5).

Tabla 5. Unidades industriales de Fischer-Tropsch en operación

Compañía	Ubicación	Productos	Capacidad (barriles por día)	Carga
Sasol	Sudáfrica	Combustibles y productos especiales	150.000	Carbón
Petro AS (Mossgas)	Sudáfrica	Combustibles y productos especiales	22.500	Gas natural
Shell	Malasia	Combustibles y productos especiales	12.500	Gas natural
Sasol y Qatar Petroleum (Oryx)	Qatar	Combustibles	34.000	Gas natural

Fuente: Fonseca, 2009

La química básica de la síntesis de Fischer-Tropsch puede ser descrita por las siguientes ecuaciones:



La ecuación (1) corresponde a la metanación, la ecuación (2), a la producción de hidrocarburos más pesados que el metano, la (3), a la reacción de cambio agua-gas

(water gas shift – WGS) y la ecuación (4) es la reacción Boudouard. La reacción de metanación y la reacción Boudouard son indeseables, mientras la reacción (2) es deseable, siendo la dominante cuando se aplica un catalizador compuesto de cobalto.

Los productos de la FTS son diferentes alcanos de cadena linear variando de 1 (metano) a 50 carbonos, cuya proporción formada es gobernada por el modelo de polimerización de Anderson-Schulz-Flory (ASF). Considerándose la producción de biocombustibles, un problema de la FTS es que no se consigue producir selectivamente gasolina (C7 – C11) o diesel (C14-C20) sintéticos sin generarse una gran cantidad de otros productos. Se ha buscado cambiar propiedades de los catalizadores para alterarse la selectividad, pero los intentos hechos para alterar la distribución predicha por el modelo ASF todavía no fueron exitosos (Huber *et al.*, 2006; Balat *et al.*, 2009; Goyal *et al.*, 2008).

5.4.5 Otras reacciones con gas de síntesis

Otras reacciones que ocurren con gas de síntesis incluyen la oxo síntesis y la isosíntesis. La oxosíntesis o hidroformilación es un proceso que obtiene aldehídos a partir de gas de síntesis y alquenos (olefinas). Esa reacción fue descubierta por Ruhrchemie en 1930 y pasó a ser aplicado industrialmente a partir de 1945 para la obtención de alcoholes de cadena larga para la fabricación de detergentes. Actualmente ese es el cuarto mayor uso del gas de síntesis para obtención de butanol, propanol, isobutanol y etilhexanol. Es un proceso catalítico homogéneo, el catalizador está en solución y es disuelto en el alqueno o en una mezcla de alcanos. Normalmente la reacción ocurre en una temperatura de 100-200 °C y en una presión de 200-450 atm. Complejos de cobalto, rodio, platina y rutenio son usados como catalizador y frecuentemente, ligantes modificados con aminas y trifenilfosfina son usados para aumentar la selectividad y actividad.

Ya la isosíntesis involucra la conversión del gas de síntesis a isobuteno a condiciones extremas (450 °C y 150-1.000 atm) usando catalizadores de torio y zirconio. Esa reacción no es practicada comercialmente. Se ha buscado desarrollar catalizadores que favorezcan la reacción bajo condiciones menos severas (Huber *et al.*, 2006).

6 PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES POR LAS RUTAS TERMOQUÍMICAS – PIRÓLISIS Y LIQUEFACCIÓN

6.1 Tecnologías para la pirólisis de la biomasa

La pirólisis es un proceso físico-químico en el cual la biomasa es calentada a temperaturas relativamente bajas (500-800° C), dando lugar a la formación de un residuo sólido rico en carbono (carbón) y una fracción volátil compuesta de gases y vapores orgánicos condensables (licor pireñoso). La proporción de estos compuestos depende del método de pirólisis empleado, de los parámetros de proceso y de las características de la materia prima. Además de la disposición de residuos biomásicos, se aplica la pirólisis en el análisis químico para causar la ruptura de moléculas complejas en formas más simples para identificación; en la industria, es empleada en la conversión de reagentes, tal como diclorato de etila a clorato de vinilo para la producción de PVC. La pirólisis de la madera ya fue también muy utilizada para la producción de carbón vegetal y posteriormente pasó a ser usada en grande escala para la transformación de carbón en coque metalúrgico, aplicado principalmente en la fabricación de acero (Goyal *et al.*, 2008).

El proceso se desarrolla en tres etapas principales. La primera ocurre entre la temperatura ambiente y 180 °C. En esa etapa la biomasa absorbe el calor, liberando la humedad en forma de vapor de agua. Entre 110 y 180 °C ocurren reacciones de deshidratación que involucran los grupos –OH presentes en las moléculas de los poli-sacáridos. La segunda etapa ocurre entre 180 y 370 °C, cuando comienzan las reacciones propiamente de pirólisis. Entre 180 y 290° C ocurre la degradación de la hemicelulosa y, parcialmente, de la celulosa y lignina. A partir de los 250° C, las reacciones que absorbían calor (endotérmicas) pasan a liberarlo (exotérmicas) y a los 290 °C es alcanzada a máxima tasa de degradación de la hemicelulosa. Entre 290 e 370 °C ocurre la total degradación de la celulosa, cuya tasa máxima es alcanzada a 370 °C. En esa fase ocurre la ruptura de los ligamentos glicosídicos de los polisacáridos, dando lugar a una gran emisión de volátiles, compuestos por vapores orgánicos y altas concentraciones de CO, H₂, CH₄ y CO₂, verificándose gran formación de ácido acético, metanol y acetona. El alquitrán comienza a volverse predominante con el aumento de la temperatura. La tercera etapa se desarrolla por encima de 370 °C, cuando se completa la degradación de la lignina, que es responsable por la formación de cerca de un 50% del carbono fijo del material sólido (Luengo *et al.*, 2008).

Uno de los procesos más antiguos de pirólisis es la carbonización (generalmente utilizada con madera), la cual se caracteriza por el uso de bajas tasas de calentamiento con el objetivo de maximizar la producción de carbón vegetal. Otro proceso normalmente utilizado es la “destilación seca” o “destruccion”, en la que se emplean tasas de calentamiento con el objetivo de maximizar la producción de líquidos. Esos métodos eran ampliamente utilizados hasta el siglo pasado para producción de carbón vegetal para uso doméstico y como componente de tintas y

medicinas. Posteriormente, en la siderurgia, para reducción de la hematita (Fe_2O_3) en la producción de acero. Ya en el inicio del siglo XX, la destilación de la madera se volvió una importante fuente de metanol, ácido acético y acetona.

Más recientemente se verifica un creciente interés en el desarrollo de diferentes técnicas de pirólisis. Se logró una modificación substancial de las proporciones de gases, líquidos y sólidos producidos, por el aumento de las tasas de calentamiento y variaciones de la temperatura final, proporcionando altos rendimientos de líquido (bio-aceite), por encima de un 70% en escala de laboratorio. En la Tabla 6 se muestran las características de los principales tipos de pirólisis. De acuerdo al tipo de pirólisis habrá una diferente proporción de sustancias con mayor (pirólisis lenta) o menor (pirólisis rápida) peso molecular.

Tabla 6. Versiones de la tecnología de pirólisis

Proceso de pirólisis	Tiempo de residencia	Tasa de calentamiento	Temperatura máxima (°C)	Productos principales
Carbonización	Horas-días	Muy pequeña	400	Carbón vegetal
Convencional	5-30 min	Pequeña	600	Bio-aceite, carbón y gas
Rápida	0,5-5 s	Intermediaria	650	Bio-aceite
Flash	< 1 s	Alta	< 650	Bio-aceite, gas
Ultra-rápida	< 0,5 s	Muy alta	1000	Productos químicos y gas combustible
Vacío	2-30 s	Intermediaria	400	Bio-aceite
Hidropirólisis	< 10 s	Alta	< 500	Bio-aceite y productos químicos
Metanopirólisis	< 10 s	Alta	> 700	Productos químicos

Fuente: Luengo et al, 2008

Actualmente el mayor interés en relación a pirólisis está direccionado para la obtención de productos líquidos, debido a la elevada densidad energética y potencial para substituir combustibles líquidos derivados del petróleo. Esta práctica comienza a ganar destaque con la implementación comercial de productos químicos y combustibles líquidos obtenidos a partir de la pirólisis de diversos residuos agroindustriales, en los Estados Unidos y Canadá, y de combustibles líquidos y gas para la producción de energía en Europa. Las investigaciones han demostrado que las máximas cantidades de líquido pirolítico (bio-aceite) son obtenidas operando el reactor con elevadas tasas de calentamiento, moderadas temperaturas finales de pirólisis y cortos tiempos de residencia, tanto de la partícula de biomasa como de los productos volátiles formados (fase vapor), objetivando minimizar las reacciones secundarias. Los procesos pirolíticos que cumplen con estas condiciones son la pirólisis rápida (*flash* o *fast pyrolysis*) y ultra-rápida (Rocha et al., 2004).

El bio-aceite es característicamente marrón-oscuro y posee distinto olor de humo, compuesto de una mezcla muy compleja de hidrocarburos oxigenados con apreciable proporción de agua (proveniente de la humedad inicial del combustible y también producto de la reacción). Presenta baja volatilidad, alta viscosidad, corrosividad y formación de coque, además de la gran variabilidad de la composición

que puede ocurrir con el uso de materias primas diferentes. Puede ser separado en fracciones listas para la obtención de diversos productos de interés comercial como (1) combustible directo en sustitución de aceite combustible; (2) materia prima para la obtención de productos químicos específicos; e (3) materia prima para la obtención de hidrocarburos tipo diesel o gasolina, mediante su mejoría por procesos de hidrogenación catalítica o por tratamiento con zeolitas. Los productos secundarios (gas y carbón), por su vez, pueden ser empleados en la alimentación térmica del propio proceso. El carbón también puede ser utilizado como fertilizante, conocido como *biocarbón*, que es el principal ingrediente en la formación de la tierra negra de la Amazonía (Bridgwater, 1996; Bridgwater & Peacocke, 1995).

La pirólisis rápida puede ser realizada en diferentes tipos de reactores, pero el reactor de lecho fluidizado burbujeante es la tecnología más utilizada para realizar la pirólisis rápida de materiales lignocelulósicos, aunque una amplia gama de configuraciones ha sido propuesta y operada en el mundo, como puede ser observado en la Tabla 7.

Tabla 7. Principales desarrollos de pirólisis rápida en los últimos 10 años

Plantas (o compañías)	Características
Unión Fenosa Company, Espanha	Reactor de lecho fluidizado burbujeante de capacidad de 200 kg.h ⁻¹ (actualmente fuera de operación)
Dynamotive Energy Systems Corporation (Biotherm TM), Canadá	Reactor de lecho fluidizado burbujeante con capacidad entre 60-825 kg.h ⁻¹ y, actualmente, cambio de escala para una planta de 4 t. h ⁻¹
Wellman Group Companies, Reino Unido	Reactor de lecho fluidizado burbujeante con capacidad de 280 kg.h ⁻¹
Ensyn Group Inc. (Rapid Thermal Processing –RTP - Technology) , Canadá	Reactor de lecho fluidizado circulante. Seis plantas con capacidad de 50 t. día ⁻¹ , operadas por la empresa Red Arrow Products. 18 millones de litros de bio-aceite al año.
National Renewable Energy Laboratory (NREL), EUA	Reactor vortex de pirólisis ablativa. Un reactor de segunda generación fue desarrollado en la Aston University, Reino Unido.
Georgia Tech Research Institute, Georgia, EUA	Reactor de lecho de arraste
Biomass Technology Group (BTG) y Twente University, Holanda	Reactor de cono rotativo, operando con 5 t.día ⁻¹ . Existe un proyecto de <i>scale up</i> para 50,5 t.día ⁻¹ .
Pyrovac Group e University of Loyal, Canadá	Reactor de pirólisis en vacío, opera a tasas de calentamiento moderadas y presión reducida. 3,5 t.día ⁻¹ .
Bioware Tecnologia Ltda., Universidad Estadual de Campinas, Brasil	Reactor-piloto con tecnología de lecho fluidizado y capacidad de 100 kg.h ⁻¹

Fuente: Gómez et al, 2008

6.2 Tecnologías para licuefacción

La licuefacción directa de biomásas puede ser definida como la obtención de líquidos (bio-aceites) a partir de materiales lignocelulósicos. Es hecha por un tipo de hidrogenación en la cual la materia orgánica es mezclada con un solvente en presencia de un catalizador en alta presión (50-200 atm) y temperatura

relativamente baja (250-450 °C). El bio-aceite producido por la licuefacción posee menor contenido de oxígeno y, consecuentemente, mayor energía que el derivado de la pirólisis. La biomasa es triturada en una faja granulométrica escogida y mezclada con algún solvente, formando una suspensión con 10 a 30% de sólidos. Un catalizador puede ser adicionado a la suspensión y el proceso puede llevar de minutos a algunas horas. El procesamiento a alta presión en que ocurre la licuefacción trae algunas dificultades técnicas en el proceso y alto capital de inversión (Hamelink et al., 2004).

Diversos catalizadores han sido estudiados para licuefacción, incluyendo alcalinos (carbonatos, bicarbonatos), metales (como formato de zinc, cobre y níquel; sulfato de cobalto, clorato de zinc y hidróxido férrico) y catalizadores heterogéneos de níquel y rutenio. También diversos solventes han sido estudiados como agua (el más común), etilenglicol, metanol y bio-aceite reciclado. El proceso con agua (hidropirólisis) es bastante atractivo porque el solvente es barato y la fase acuosa de la licuefacción no requiere una etapa de secado, siendo interesante, por tanto, para materias primas con alto grado de humedad. La hidropirólisis requiere alta presión y uso de catalizador heterogéneo.

6.3 Producción de biocombustibles a partir del bio-aceite

El bio-aceite es una mezcla orgánica muy compleja, formada por centenas de compuestos diferentes pertenecientes a muchos grupos químicos. El Poder Calorífico Superior (PCS) del bio-aceite varía, en promedio, entre 18 y 20 MJ/kg, es decir, aproximadamente mitad del valor del PCS del aceite combustible convencional. El grado de agua puede variar de un 15% a aproximadamente un 40% (en peso). La densidad del bio-aceite es también alta, cerca de 1,2 kg/L. A continuación algunas aplicaciones posibles son discutidas:

Combustibles líquidos (Premium): producción por catálisis de hidrocarburos livianos o de la mezcla aromática de gasolina y sustancias como el diesel (discutida a continuación);

Productos químicos refinados: por ejemplo, con el bio-aceite es posible producir compuestos para aditivos y aroma de alimentos con alto valor agregado, como el alilsiringol (US\$ 1.000,00/kg), siringaldehído y siringol (US\$ 400,00/kg);

Uso de fracciones del bio-aceite: los derivados fenólicos presentes en el bio-aceite insoluble, principalmente derivados de la despolimerización de la lignina, son utilizados con éxito para substituir el fenol petroquímico durante la formulación de resinas del tipo fenol-formaldehído (PFresinas). Ese tipo de resina es utilizada como liga en varios tipos de madera contrachapada y también es un material básico en las industrias de abrasivos y adhesivos. La brea residual recuperada durante la destilación del bio-aceite también sirve como liga en electrodos. La brea de biomasa, como es conocido, es más reactivo que la brea de alquitrán de carbón fósil, resultando en una red transversalmente ligada con coque.

6.3.1 Hidrodesoxigenación

Involucra el tratamiento del bio-aceite a temperaturas moderadas (300-600 °C) con hidrógeno a alta presión en la presencia de catalizadores heterogéneos. El catalizador de Ni-Mo/Al₂O₃, por ya ser de gran aplicación en la industria petroquímica y tener costo relativamente bajo, ha despertado gran interés en el procesamiento de bio-aceite y alcanzado resultados satisfactorios. Otros catalizadores estudiados son los de Co-Mo/ Al₂O₃, Pt/SiO₂-Al₂O₃, vanadio y rutenio. Durante la hidrodesoxigenación, el oxígeno en el bio-aceite reacciona con H₂ para formar agua y ligamentos C-C- saturados. El contenido de energía en el combustible es aumentado significativamente, así como también su estabilidad y diversas otras propiedades (Huber *et al.*, 2006).

6.3.2 Uso de zeolitas

Las zeolitas son materiales cristalinos micro-porosos con una estructura de poros bien definida. Poseen sitios activos, normalmente ácidos, cuya fuerza y concentración pueden ser alteradas para aplicaciones particulares. Con el uso de zeolitas el bio-aceite tendrá su grado de oxígeno reducido y su estabilidad térmica mejorada. Los procesos generalmente ocurren en temperaturas entre 350-500°C a presión atmosférica. Los productos de esa reacción incluyen hidrocarburos (aromáticos y alifáticos), agua, compuestos orgánicos oleosolubles, gases (CO₂, CO, alcanos de cadena corta) y coque. Durante el proceso ocurren diversas reacciones, incluyendo deshidratación, craqueamiento, polimerización, desoxigenación y aromatización. Las ventajas de ese método se relacionan a la no necesidad de Hidrógeno en el proceso y al hecho de ocurrir la presión atmosférica, que minimiza el costo de operación. Como factor limitante se tiene la baja concentración de hidrocarburos y relativamente alta de coque (Huber *et al.*, 2006).

6.3.3 Reformulación a vapor

Ese proceso es usado para producir gas de síntesis a partir del bio-aceite. El licor negro, el principal residuo de la producción de pulpa y papel, también puede ser convertido en gas de síntesis por esa vía. Una aplicación de esa tecnología sería tener diversas plantas menores de pirólisis rápida para producir bio-aceite, que podría ser transportado para una biorefinería central, convertido en gas de síntesis y, en seguida, en biocombustibles derivados. Esa gran biorefinería tendría ventajas de economía de escala, y el transporte del bio-aceite es más barato que el de la biomasa.

La reformulación a vapor de combustibles fósiles es un proceso consolidado y sus reacciones ocurren a altas temperaturas, normalmente usando un catalizador a base de níquel. Para la reformulación a vapor del bio-aceite, los principales parámetros son la temperatura, la razón vapor: carbono y la cantidad de catalizador utilizada. El proceso es complicado porque algunos componentes del bio-aceite son termoinestables y se descomponen con el calentamiento. La desactivación del catalizador por la formación de coque es uno de los mayores problemas, y la regeneración del

catalizador debe ser hecha después de 3-4 horas de proceso. Una vez que el bio-aceite es más reactivo que el petróleo, temperaturas mayores son necesarias para gasificar los depósitos de coque formados.

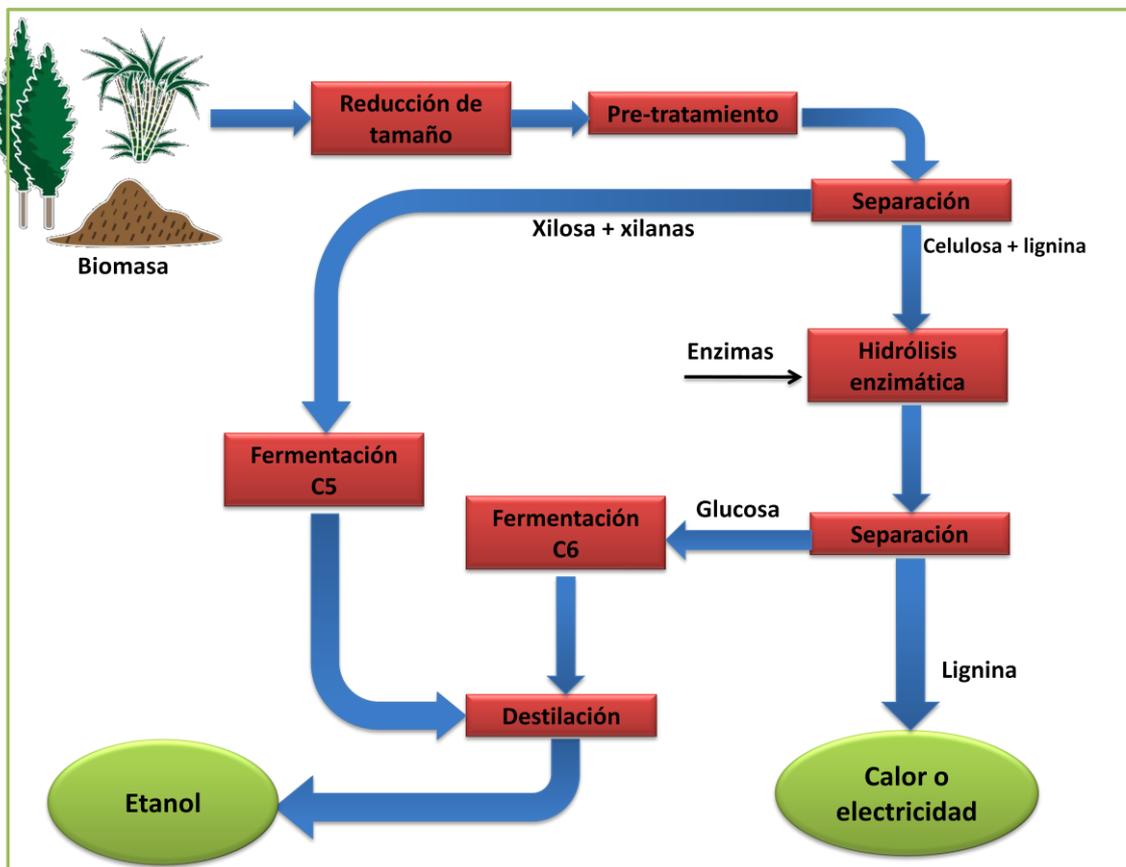
Una ventaja del proceso de reformulación a vapor de bio-aceite es que componentes de mayor valor agregado pueden ser separados de aquellos menos valiosos, que irán para la reformulación. Una vez que el bio-aceite posee fracción orgánica y acuosa fácilmente separables, la primera podría ser usada para preparar productos químicos, como resinas o ser convertida en hidrocarburos aromáticos y éteres a ser usados como mezcla en gasolina de alto octanaje y la fase acuosa sería reformulada a vapor (Goyal *et al.*, 2008).

7 PRODUCCIÓN DE ETANOL POR LA RUTA BIOQUÍMICA

Debido a la recalcitrancia de la pared celular al proceso fermentativo, son necesarias más etapas en la producción de etanol a partir de la biomasa, que en los procesos convencionales a partir de sacarosa o amida (Figura 10). Inicialmente, para poder utilizar en la fermentación los diferentes componentes obtenidos a partir de materiales lignocelulósicos es necesaria la ruptura del complejo lignina-celulosa-hemicelulosa y el quiebre de las fracciones de carbohidratos por técnicas de pre-tratamiento e hidrólisis. En seguida, es procedida la fermentación de la mezcla de azúcares presentes en la biomasa lignocelulósica a etanol.

Aunque existan muchos desafíos a ser superados hasta la consolidación y establecimiento de la producción de etanol a partir de la biomasa, existen diversas iniciativas de industrialización en escala piloto y demostrativa en el mundo actualmente, como puede ser observado en la Tabla 8 a continuación.

FIGURA 10. Etapas en la producción bioquímica de etanol celulósico



Fuente: elaboración propia

Tabla 8. Iniciativas de industrialización – rota bioquímica

Empresa	Local	Materia prima	Producto	Escala	Inicio actividades	Website
AE Biofuels	EUA	<i>switchgrass</i> , residuos agrícolas	Etanol	Piloto	---	http://www.aebiofuels.com
BioGasol / AAU	Dinamarca	Forrajeras, residuos agrícolas	Etanol; bio-gas; lignina	Piloto	2009	http://www.biogasol.com
Borregaard Industries LTD	Noruega	Residuos de la industria papelera	Etanol	Comercial	1930	http://www.borregaard.com
Frontier Renewable Resources	EUA	Madera	Etanol; lignina	Comercial	---	http://frontier-renewable.com
KL Energy Corporation	EUA	Residuos forestales y de la industria papelera	Etanol	Demostración	2007	http://www.klenergycorp.com/
Lignol Energy Corporation	EUA Canadá	Residuos forestales y agroindustriales	Etanol; lignina	Demostración Piloto	2012 2009	http://www.lignol.ca
M-real Hallein AG	Austria	Residuos de la industria papelera	Etanol	Demostración	Planeada	http://www.m-real.com
Mascoma Corporation	EUA	Madera, <i>switchgrass</i>	Etanol; lignina	Demostración		http://mascoma.com
Mossi & Ghisolfi - Chemtex	Italia	Residuos agrícolas y madera	Etanol	Piloto	2009	http://www.gruppomg.com
Pacific Ethanol	EUA	Residuos agrícolas y forestales	Etanol; bio-gas; lignina	Demostración	2009	http://www.pacificethanol.net
POET	EUA	Residuos agrícolas	Etanol	Piloto	2008	http://www.poet.com
Queensland University of Technology	Australia	Bagazo de caña de azúcar y otros residuos	Etanol	Piloto	2010	http://www.qut.edu.au
SEKAB	Suecia	Residuos agrícolas (especialmente bagazo de caña de azúcar) y forestales	Etanol	Piloto Demostración Industrial	2004 2011 2016	http://www.sekab.com
Technical University of Denmark (DTU)	Dinamarca	Residuos agrícolas	Etanol; bio-gas; lignina	Piloto	2006	http://www.biogasol.com
Terrabon	EUA	Residuos sólidos municipales, residuos agrícolas y cultivos dedicados	Etanol; otros productos químicos	Demostración	2009	http://www.terrabon.com/
Verenium	EUA	Residuos agrícolas y forestales, cultivos dedicados	Etanol	Piloto Demostración	2007 2009	http://www.verenium.com
Weyland AS	Noruega	Residuos forestales	Etanol	Piloto	2009	http://www.veyland.no

Fuente: Elaboración propia

7.1 Pre-tratamiento de la biomasa lignocelulósica

El complejo polimérico está hecho de una matriz de celulignina ligada por cadenas de hemicelulosa. Esta matriz deberá ser rota de modo a reducir el grado de cristalinidad de la celulosa y aumentar la celulosa amorfa, que es más accesible al ataque enzimático. Adicionalmente, la mayor parte de la hemicelulosa deberá ser hidrolizada en esa etapa y la lignina deberá ser suelta y, tal vez degradada. El hecho de la hidrólisis de la celulosa ser afectada por la porosidad del material lignocelulósico también debe ser llevado en consideración. Así, el rendimiento de la hidrólisis enzimática de la celulosa es menos que un 20% del valor teórico en caso de que no haya pre-tratamiento, y, con él, llega a un 90% (Lynd 1996).

Una vez que diferentes materiales lignocelulósicos poseen diferentes características físico-químicas, se hace necesaria la adopción de tecnologías adecuadas de pre-tratamiento con base en las propiedades de la biomasa. Además de eso, la elección del pre-tratamiento tiene un gran impacto en todas las etapas posteriores en términos de digestibilidad de la celulosa, generación de compuestos tóxicos potencialmente inhibidores para la fermentación, demanda energética y tratamiento de efluentes.

Para el pre-tratamiento de la lignocelulosa métodos químicos, físicos, biológicos o una combinación de estos pueden ser utilizados, como se muestra en la Tabla 9. Aunque muchos métodos de pre-tratamiento ya hayan sido desarrollados, no hay uno universal conocido, que sea técnicamente y económicamente viable, y hay inúmeros artículos de revisión recientes tratando del tema (Sun y Cheng, 2002; Carvalheiro *et al.*, 2008; Hendriks y Zeeman, 2009; Taherzadeh y Karimi, 2008; Yang y Wyman, 2008).

7.1.1 Formación de productos inhibidores durante el pre-tratamiento

Durante el pre-tratamiento la hemicelulosa y, en algunos casos, la lignina son solubilizadas o descompuestas en fase acuosa y la celulosa y el remanente de lignina son mantenidos en la fracción sólida. Así, la formación de compuestos de degradación dependen tanto de la composición de la biomasa tratada, como de las condiciones utilizadas en el pre-tratamiento, como temperatura, presión, tiempo, pH y adición de catalizadores.

- ✓ **Productos de la degradación de azúcares:** durante la hidrólisis ácida, pentosas pueden ser degradadas a furfural y las hexosas a hidroximetil furfural (HMF). Ácidos hidroxicarboxílicos como ácido glicólico y ácido láctico son formados por la degradación de los carbohidratos en condiciones alcalinas. Dependiendo de su concentración, esos compuestos pueden inhibir el crecimiento celular y el rendimiento del proceso.
- ✓ **Productos de la degradación de lignina:** una gran variedad de compuestos (aromáticos, poliaromáticos, fenólicos y aldehídicos) es liberada de la lignina durante la hidrólisis de materiales lignocelulósicos. Los compuestos fenólicos poseen un efecto inhibitorio considerable en la fermentación de hidrolizados

lignocelulósicos, siendo bien más tóxicos que el furfural y el hidroximetilfurfural. De forma general, ellos causan la pérdida de la integridad de las membranas celulares afectando, de esa forma, su habilidad de servir como barrera selectiva. En consecuencia, tanto el crecimiento celular como la asimilación de azúcares son reducidos, pudiendo, en algunos casos, llegar a ser casi nulos.

- ✓ **Compuestos derivados de la estructura lignocelulósica**: diversos productos inhibitorios derivados de los grupos acetyl presentes en la hemicelulosa son también liberados en el hidrolizado durante el proceso hidrolítico. Todos esos compuestos son, en mayor o menor grado, inhibidores de la hidrólisis enzimática y del proceso fermentativo subsecuente, haciéndose necesaria su remoción después del pre-tratamiento, en el caso de que hayan sido formados en alta concentración.

Una vez que la fermentación de hidrolizados lignocelulósicos no destoxificados es caracterizada por baja cinética y rendimiento limitado, en el desarrollo de un proceso de este tipo, se debe considerar la posibilidad de se destoxificar el caldo pre-tratado antes de la hidrólisis enzimática y fermentación. Naturalmente, el uso de pre-tratamientos que minimicen la formación de compuestos inhibitorios y el desarrollo de microorganismos resistentes a aquellos formados también son de gran importancia. Diversos métodos de destoxificación (biológicos, físicos y químicos usados aisladamente o combinados) han sido propuestos y su eficiencia depende de la materia-prima pre-tratada, del proceso usado en el pre-tratamiento y del microorganismo que será aplicado, una vez que cada especie posee diferentes grados de tolerancia a diferentes compuestos (Mussatto & Roberto, 2004).

Tabla 9. Métodos de pre-tratamiento de biomasa lignocelulósica para producción de etanol

MÉTODO	PROCESO/AGENTE	OBSERVACIONES
MÉTODOS FÍSICOS		
Cominución	Trituración; molienda	Molino de bolas (tamaño final 0,2-2 mm); molino de cuchillos o martillos (tamaño final 3-6 mm)
Pirólisis	T > 300 °C, seguida por enfriamiento y condensación	Formación de productos volátiles y carbón. Los residuos pueden pasar por una hidrólisis ácida en condiciones blandas (H ₂ SO ₄ 1 N, 2,5 h a 95 °C) para producir 80-85% de azúcares reductores (> 50% de glucosa). Puede ser conducida en vacío (400 °C, 1 mmHg, 20 min).
MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS		
Explosión a vapor	Vapor saturado a 160 – 290 °C, p = 0,69-4,85 MPa por algunos minutos, seguido por descompresión hasta presión atmosférica	Reducción de tamaño con menor <i>input</i> de energía, si es comparado con la cominución; Hidrólisis de 80-100% de la hemicelulosa, degradación de parte de la fracción de xilana (45-65% de recuperación de la xilosa); Hay cierto grado de despolimerización de la celulosa; La lignina no es solubilizada, pero redistribuida; Formación de inhibidores; Adición de H ₂ SO ₄ , SO ₂ o CO ₂ aumenta la eficiencia de hidrólisis enzimática subsecuente
Agua caliente	Agua caliente presurizada, p > MPa, T = 170-230 °C, 1-46 min; solución con < 20% de sólidos	80-100% de hidrólisis de la hemicelulosa, 88-98% de recuperación de la xilosa, > 50% oligómeros; Hay cierto grado de despolimerización de la celulosa y conversión subsecuente de un 90%; Solubilización parcial de la lignina (20-50%); Baja o ninguna formación de inhibidores
Explosión con amoníaco diluido (AFEX)	1-2 kg amoníaco/kg biomasa seca. 90 °C, 30 min, p = 1,12-1,36 MPa	Es la versión alcalina de la explosión a vapor, y es necesaria la recuperación del amoníaco; 0-60% de hidrólisis de la hemicelulosa, dependiendo de la humedad Hay cierto grado de despolimerización de la celulosa y su conversión subsecuente puede llegar a >90%, para biomasa con alto grado de lignina; 10-20% de solubilización de lignina; No hay formación de inhibidores
Explosión de CO ₂	4 kg CO ₂ /kg fibra, p = 5,6 MPa	No hay formación de inhibidores; Conversión subsecuente de la celulosa puede ser >75%
MÉTODOS QUÍMICOS		
Ozonólisis	Ozono a temperatura ambiente y presión	No hay formación de inhibidores Conversión subsecuente de la celulosa puede ser >57% Degradación de la lignina

Hidrólisis con ácido diluido	0,75-5% H ₂ SO ₄ , HCl, o HNO ₃ , p ≈ 1 MPa, Proceso Continuo: bajo cargamento de sólidos (5-10% en peso); T = 160-200 °C; Proceso discontinuo: alto cargamento de sólidos (10-40% en peso); T = 120-160 °C	Es necesaria la corrección de pH, lo que genera yeso como residuo; 80-100% de la hemicelulosa es hidrolizada, con una recuperación de 75-90% de xilosa; Hay cierto grado de despolimerización de la celulosa y su conversión subsecuente es favorecida por el uso de mayores temperaturas; La lignina no es solubilizada, siendo, sin embargo, redistribuida Necesaria la recuperación del ácido; Tiempo de residencia es mayor si es comparado al ácido diluido; El ácido paracético provoca oxidación de la lignina Costo del reactor es menor si es comparado a la hidrólisis ácida; >50 % de hidrólisis de la hemicelulosa con 60-75% de recuperación de la xilosa; Baja formación de inhibidores; Expansión de la celulosa y conversión subsecuente pudiendo llegar a >65%; 25-55% de remoción de la lignina en maderas duras (menor que eso para maderas blandas)
Hidrólisis con ácido concentrado	10-30% H ₂ SO ₄ , HCl, 170-190 °C, razón sólido-líquido 1:1,6 21-60% ácido paracético	Prácticamente total solubilización de la hemicelulosa; Conversión subsecuente de la celulosa hasta un 95%;
Hidrólisis alcalina	NaOH diluido, 24 h, 60 °C; Ca(OH) ₂ , 4 h, 120 °C; Puede ser complementada por la adición de H ₂ O ₂ (0,5-2,15 vol.%) a baja temperatura (35 °C)	Solubilización de 50% de la lignina Solubilización de la mayor parte de la hemicelulosa; Formación de inhibidores; Degradación de la lignina; Recuperación de solvente requerida;
Delignificación oxidativa	Peroxidase e 2% H ₂ O ₂ , 20 °C, 8 h	Hidrólisis prácticamente completa de la hemicelulosa y alto rendimiento en xilosa; Solubilización prácticamente total de la lignina y ruptura de los enlaces internos de lignina y hemicelulosa
Oxidación húmeda	1,2 MPa de presión de oxígeno, 195 °C, 15 min., adición de agua y pequeñas cantidades de Na ₂ CO ₃ o H ₂ SO ₄	
Proceso Organosolv	Solventes orgánicos (metanol, etanol, acetona, etilenglicol, tritrietilenglicol) con 1% de H ₂ SO ₄ o HCl, 185 °C, 30-60 minutos, pH = 2-3,4	

MÉTODOS BIOLÓGICOS

Hongos	Uso de hongos o macrohongos descompositores de la madera por fermentación en el estado sólido	Diversos hongos producen diversas enzimas degradadoras de la pared celular (celulasas, hemicelulasas, ligninasas, peroxidadas, polifenoloxidasas, etc.); Proceso muy lento, demora semanas
Proceso Bio-organosolv	Fermentación de <i>Ceriporiopsis subvermispota</i> por 2-8 semanas seguida de etanólise a 140-200 °C por 2 h	El hongo descompone la red de lignina y la acción del etanol permite la hidrólisis de la hemicelulosa; El pre-tratamiento biológico lleva a una economía de un 15% de la electricidad necesaria para etanólisis; El etanol puede ser reutilizado; proceso ambientalmente correcto.

Fuentes: Cardona & Sanchez, 2007; Taherzadeh & Karimi, 2008; Alvira, 2009

7.2 Hidrólisis enzimática

La hidrólisis enzimática es realizada bajo condiciones relativamente livianas (50 – 60 °C) e permite la obtención de rendimientos superiores a los obtenidos por los procesos químicos. Aun así, ese todavía es un método caro, principalmente por causa del precio de las enzimas y reacciones lentas. Por tanto, la hidrólisis enzimática de la celulosa ha sido objeto de bastante investigación a lo largo de los últimos 10 años, a fin de mejorar las etapas de pre-procesamiento, perfeccionar la producción de enzimas y su eficiencia, aumentando su rendimiento. Una enzima ideal debería poseer, además de bajo costo, las siguientes características: alta actividad específica en el sustrato escogido; buena estabilidad térmica; flexibilidad para resistir a diferentes condiciones de proceso; baja adsorción a la lignina; resistente a altas concentraciones de etanol; y baja inhibición por el sustrato.

Un sustrato tan complejo como la biomasa lignocelulósica no puede ser completamente hidrolizado por una única enzima. La hidrólisis enzimática de celulosa es resultado de la acción de por lo menos tres enzimas: celulasas (endo-1,4- β -glucanasa, exo-1,4- β -glucanasa), que hidrolizan la celulosa en celobiosa, y 1,4- β -glucosidasa, que hidroliza la celobiosa a glucosa.

Aunque un gran número de microorganismos sea capaz de degradar la celulosa, solamente pocos producen cantidades significantes de enzimas celulares libres *in vitro* capaces de degradar este tipo de biomasa completamente. Los hongos filamentosos como *Aspergillus niger*, *Trichoderma reesei*, *Trichoderma harzianum*, *Phanerochate chrysosporium* y *Humicola grisea* producen y secretan altas concentraciones de enzimas incluyendo celulasas, xilanasas, ligninasas y amilasas, aunque algunas bacterias hayan demostrado buenas respuestas en cuanto a la producción de esas enzimas (Zhang *et al.*, 2006).

Para alcanzar la reducción del costo y consumo de celulasas se ha intentado disminuir la cantidad consumida de enzimas por el desarrollo de procesos más eficientes, por la recuperación de la enzima después de la operación de hidrólisis (por técnicas como separación por membranas) y desarrollo de diferentes sistemas de producción de enzimas. También han sido estudiadas diferentes estrategias fermentativas, que serán descritas más detalladamente adelante.

7.3 Fermentación de pentosas

Para un proceso eficiente, todos los azúcares producidos después de la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa deberían ser utilizados. Sin embargo, mientras la celulosa está compuesta por azúcares de 6 carbonos (hexosas), la hemicelulosa está formada por cadenas de azúcares de hexosas y pentosas (azúcares de 5 carbonos) en una composición exacta que varía de acuerdo al tipo de planta. Y, aunque la fermentación de hexoses a etanol utilizándose *S. cerevisiae* sea bastante conocida y dominada, lo mismo no ocurre con la fermentación de pentosas. Hasta el momento, la mayoría de los procesos o desecha esa fracción de los azúcares, o realiza la

fermentación en dos etapas, comprometiendo bastante su viabilidad económica (Hahn-Hägerdal *et al*, 2006).

7.3.1 Uso de levaduras

Desde el inicio de 1980, se ha sistemáticamente buscado aislar estirpes capaces de fermentar naturalmente xilosa a etanol. Tres especies de levaduras fueron identificadas como siendo las más eficaces: *Pichia stipitis*, *Candida shehatae* y *Pachysolen tannophilus*.

Sin embargo, aunque haya inúmeros estudios con estos microorganismos, el desempeño obtenido por su fermentación permanece bajo si comparado con los obtenidos por *S. cerevisiae* en glucosa (Ogier, *et al.*, 1999).

Las restricciones asociadas al uso de esas cepas están relacionadas a cuestiones de proceso como la necesidad de ajuste de la aeración, una vez que un exceso de oxígeno promueve la producción de biomasa en detrimento de la producción de etanol y de su sensibilidad al etanol, que impide la producción de este metabolito en concentraciones superiores a 5%. Esas levaduras son también particularmente sensibles a los inhibidores presentes en el hidrolizado, como el ácido acético.

Varias estrategias de ingeniería genética han sido realizadas para superar el obstáculo de fermentación de las pentosas a etanol, como introducir genes para el metabolismo fermentador de pentosas en organismos etanologénicos (como *S. cerevisiae*) o minimizar la susceptibilidad de organismos naturalmente fermentadores de pentosa a inhibidores generados en los pre-tratamientos, además de otros intentos por métodos de ingeniería metabólica (Balat *et al.*, 2009).

Los estudios para obtención de linajes genéticamente modificados de *Sacharomyces cerevisiae* para metabolizar las pentosas fueron direccionados para las siguientes estrategias: (1) inserción de genes bacterianos que realizan la isomerización de la xilosa a xilulosa (xilosa isomerasa), esta última fermentable por el *Sacharomyces*; (2) inserción de los genes que permiten la asimilación de la xilosa; y (3) isomerización de la xilosa a xilulosa vía la adición de una enzima (isomerasa) (Hahn-Hägerdal *et al.*, 2006).

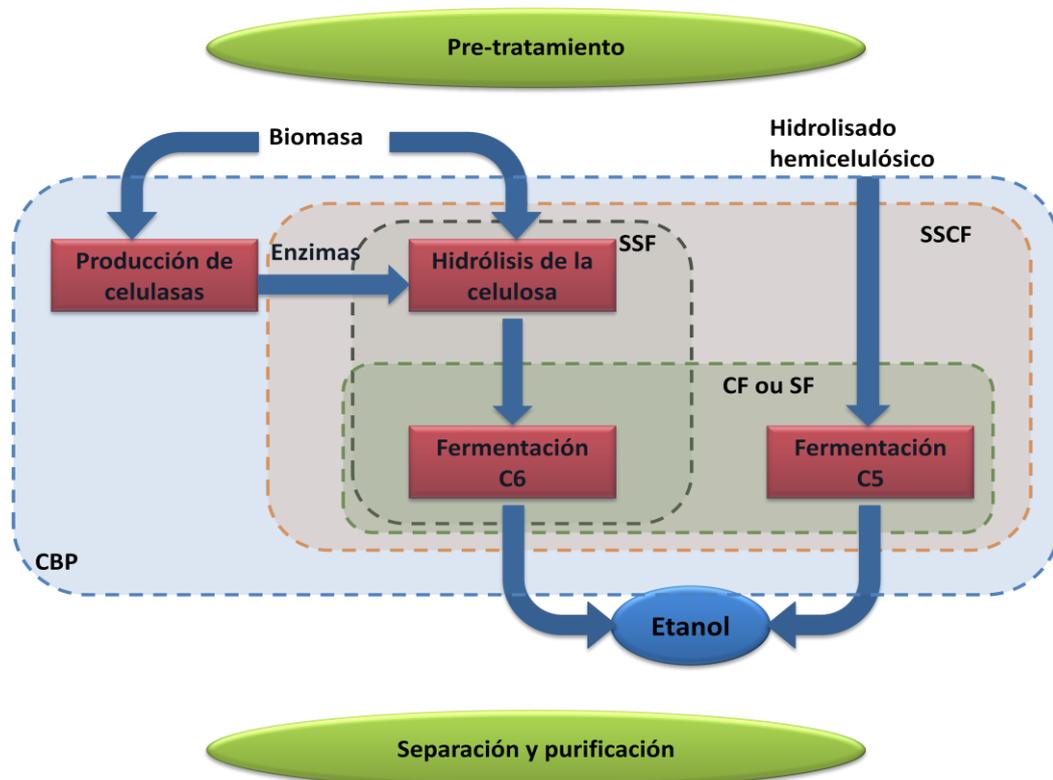
7.3.2 Uso de bacterias termofílicas

Algunas especies de bacterias termofílicas como *Thermoanaerobacter ethanolicus*, *Clostridium thermohydrosulfuricum* y *Bacillus stearothermophilus* son capaces de realizar la fermentación de xilosa. Sin embargo, el rendimiento de etanol es bajo debido a la producción de varios subproductos y por poseer baja tolerancia al metabolito. Además de eso, su gran sensibilidad a inhibidores y la necesidad de adición de factores de crecimiento en el medio de fermentación también son inconvenientes.

7.4 Desarrollo de estrategias de fermentación

Conforme dicho anteriormente, la necesidad de hacer hidrólisis enzimática y la presencia conjunta de glucosa y pentosas es un gran problema en el desarrollo de la fermentación de hidrolizados lignocelulósicos. Diversas estrategias han sido desarrolladas para intentar resolver este problema, como se muestra en la Figura 11.

FIGURA 11. Estrategias fermentativas para producción de etanol lignocelulósico



Fuente: elaboración propia (adaptada de Castro & Pereira Jr., 2010)

7.4.1 Fermentación en Co-cultivo (CF):

Este abordaje es cultivar en el mismo vaso de fermentación dos microorganismos, uno fermentador de glucosa y otro de pentosas en etanol, reduciendo, de esa forma, costos de inversión. La mayoría de los estudios han involucrado co-cultivos con dos levaduras: *S. cerevisiae* y *P. stipitis*. Sin embargo hay inúmeros obstáculos a la implementación de ese proceso a ser suplantados:

La fermentación de la xilosa es siempre más lenta que la fermentación de la glucosa y, una vez que los microorganismos fermentadores de pentosa son fuertemente inhibidos por la formación de etanol, esa fermentación acaba no realizándose.

Hay una represión ejercida por la glucosa en la utilización de xilosa. De hecho, cuando cultivados en una mezcla de azúcares, los microorganismos preferencialmente usan la glucosa. Para superar ese problema, se ha intentado aislar cepas de *P. stipitis* o *C. shehatae* incapaces de utilizar la glucosa.

Hay competencia entre el *S. cerevisiae* y la levadura fermentadora de xilosa por el consumo de oxígeno ambiente.

7.4.2 Fermentación Secuencial (SF)

Otro abordaje es realizar sucesivamente la fermentación de glucosa y xilosa, en el mismo recipiente. Resultados animadores de esa estrategia han sido obtenidos por el uso de una cepa mutante de *E. coli* incapaz de utilizar la xilosa en la primera fase seguida por la fermentación de *S. cerevisiae*.

7.4.3 Sacarificación y Fermentación Simultánea (SSF)

Este método combina en una única etapa de hidrólisis enzimática de celulosa y de productos de la fermentación del azúcar. Se trata solamente la fermentación de glucosa, aunque en el futuro se considere incluir la fermentación de glucosa y pentosas, cuando se logre desarrollar cepas capaces de fermentar los dos tipos de azúcares. La conducción de la co-fermentación concomitantemente a la hidrólisis de las fracciones celulósica y/o hemicelulósica comprende el proceso SSCF (sacarificación simultánea a la co-fermentación).

Hay muchos beneficios en utilizarse la SSF. Una vez que los azúcares son fermentados inmediatamente después de su producción, los riesgos de inhibición por productos finales de la hidrólisis son reducidos. Eso resulta en posibles mayores tasas de conversión, mayor rendimiento y concentración de etanol, y en menor concentración de enzima necesaria. Además de eso, el costo del equipo es reducido (solamente un reactor) y la presencia de etanol durante la hidrólisis disminuye el riesgo de contaminación.

La gran dificultad de esa estrategia es que celulasas tienen actividad óptima a 50 °C, mientras la temperatura óptima para la fermentación de levaduras es menor o igual a 35 °C. El punto principal de la investigación, por tanto, se centra en la selección de cepas termo- tolerantes. Algunas cepas de *Saccharomyces cerevisiae* son capaces de crecer a 37 °C, así como también algunas cepas de *Saccharomyce pombe* son capaces de crecer a 41 °C.

7.4.4 Bio-proceso Consolidado (CBP)

Finalmente, como estrategia considerada más eficiente, hay el Bio-proceso Consolidado (CBP) donde la producción de celulasa, la hidrólisis de la celulosa y la co-fermentación de los azúcares C5 y C6 son hechas simultáneamente. Para tal sistema es necesario el desarrollo, por técnicas de biología molecular, un microorganismo que produzca celulasas y altas concentraciones de etanol a partir de pentosas y hexosas.

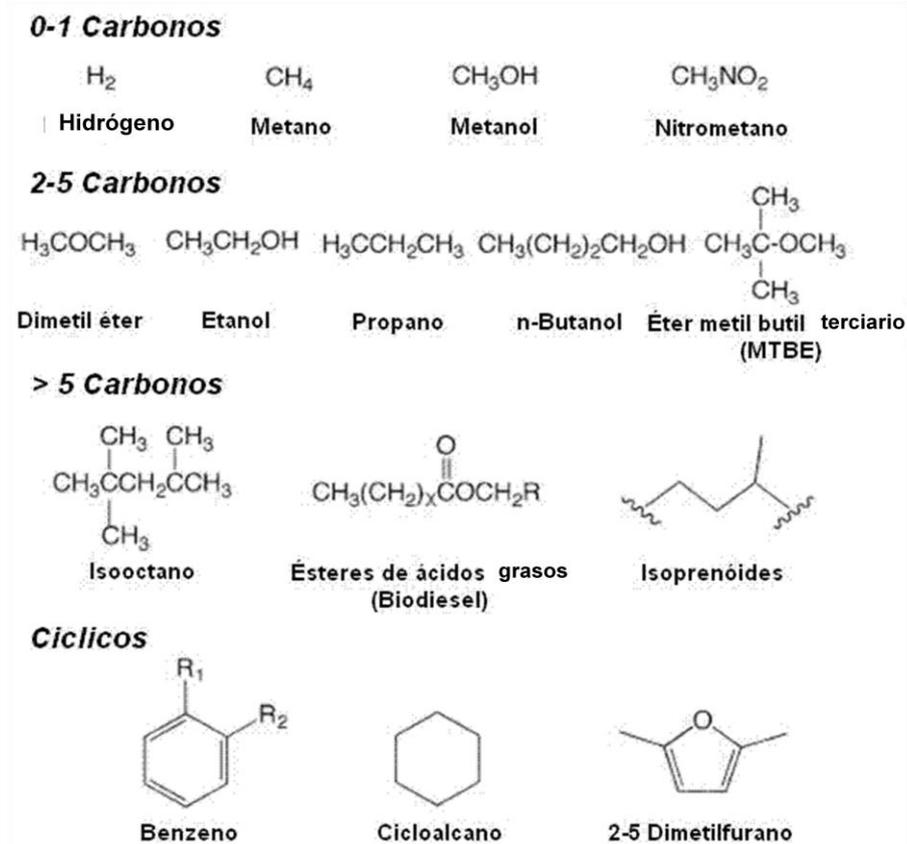
Microorganismos naturalmente celulolíticos son un buen comienzo en el desarrollo de los organismos CBP, con los anaeróbicos siendo de especial interés. Entre las bacterias, el *Clostridium thermocellum* es uno de los microorganismos que podrían ser usados, una vez que tiene una capacidad de producción de etanol relativamente alta, porque produce menos subproductos en comparación a otras bacterias

termofílicas. Él produce etanol aunque en altas concentraciones de substrato y es particularmente adecuado para aplicaciones en gran escala, pero es incapaz de fermentar pentosas.

8 OTROS BIOCOMBUSTIBLES PRODUCIDOS POR MICROORGANISMOS

Diferentes clases de moléculas tienen propiedades interesantes para ser usadas como combustibles (Figura 12); algunas son pasibles de producción vía microbiana convencional y otras no son moléculas que normalmente sean sintetizadas por microorganismos o tengan cualquier origen biológica.

FIGURA 12. Moléculas con potencial para uso como combustible



Fuente: Wackett, 2008

La necesidad de combustibles originados de fuentes renovables y de tantas clases diferentes de moléculas abre oportunidad para la ingeniería genética de microorganismos. Ese se constituye un enorme campo de investigación y para la industria, que podrá crear una nueva generación de biocombustibles que, aunque alcancen precios bien menores que productos de la industria farmacéutica, poseen un mercado inmenso y consecuentemente con alto potencial de ganancia. Actualmente el genoma completo de más de 2.000 microorganismos es de dominio público (GOLD, 2007) y un número significativo de ellos tienen algún potencial en la investigación de biocombustibles.

A continuación será presentado el estado de la fermentación microbiana en la producción de biocombustibles en el mundo (excepto por el etanol, que ya fue discutido) y da algunos prospectos de aquellos que están en etapa de desarrollo y poseen perspectivas de aplicación.

8.1 Butanol

El butanol es otro alcohol que puede ser producido por fermentación, estudiado principalmente con la bacteria anaeróbica *Clostridium acetobutylicum*. En ese proceso, que existe en escala industrial hace casi un siglo, la acetona es producida juntamente al butanol y etanol (ABE 3:6:1). De hecho, en la I Guerra Mundial la acetona tenía gran demanda por su uso en la producción de un explosivo denominado cordita. Después, a partir de 1930 el butanol pasó a ser el objeto principal del proceso, para producción de butilacetato, el llamado “caucho sintético”. En los años 60’s, con el desarrollo de la petroquímica, ese proceso fue prácticamente abandonado, excepto en URSS y Sudáfrica. Con el aumento del interés en la producción de combustibles por la biomasa, hubo un retorno de atención en la fermentación acetona butanólica con *C. acetobutylicum*, teniendo el *n*-Butanol como producto más importante. El *C. acetobutylicum* es de interés por ser un microorganismo sacarolítico con potencial para hidrolizar la amida directamente, sin la necesidad de pre-tratamiento (Ezeji *et al.*, 2007; Ramey, 2007).

Como combustible sustituto de gasolina el *n*-Butanol posee características deseables (Huber *et al.*, 2006) tales como un 50% de mayor densidad energética que el etanol siendo, en este aspecto, muy cercano a la gasolina y puede ser transportado por tuberías, por cargar menor grado de agua. Como su desempeño en motores todavía no es bien estudiado, él podría ser usado como combustible de mezcla.

8.2 Álquil ésteres de ácidos grasos (biodiesel)

Recientemente, diferentes trabajos han sugerido que la biotecnología microbiana podría traer ganancias significativas en la producción de biodiesel, utilizándose materias primas más baratas y abundantes y sin la generación de glicerol. Aunque los microorganismos no produzcan alquil-ésteres de ácidos grasos por su metabolismo típico, algunos, como la bacteria *Acinetobacter baylyi*, producen cantidades significativas de lípidos de almacenamiento en la forma de triacilglicéridos y ésteres grasos. Así, fue posible producir una cepa de *E. coli* modificada conteniendo los genes involucrados en la síntesis de ésteres grasos y los genes productores de etanol de la levadura *Zymomona mobilis*. Esa cepa recombinante, cuando en medio conteniendo ácidos grasos, produjo FAEE en un 26% de peso seco de la biomasa, en las condiciones ideales. Aunque esa conversión esté lejos de la necesaria para el desarrollo de un proceso industrial, se logró probar la viabilidad de ese nuevo enfoque (Kalscheuer *et al.*, 2006).

Otra línea que ha ganado fuerza relacionada a la producción de biodiesel es el uso del aceite extraído de microalgas, motivada por la alta productividad de esos microorganismos por área y por los altos grados de ácidos grasos por peso seco que algunas especies poseen. Esa alternativa será discutida en el capítulo 9.

8.3 Éteres de bajo peso molecular

Poseen características adecuadas para uso como biocombustibles por su estabilidad, insolubilidad en agua y combustión. El principal éter actualmente utilizado para ese fin es el metil terbutil éter (MTBE), usado como aditivo de la gasolina en Europa, como agente de aumento de octanaje y en la mejora de combustión (rol desempeñado en Brasil por el etanol), pero que se ha vuelto desacreditado debido a su carcinogenicidad y facilidad de contaminación de capas freáticas. Además de eso, él es producido por la catálisis ácida del isobuteno y metanol, ambos de origen petroquímico (Rojo, 2008).

Recientemente, plantas industriales de empresas como Neste Oil, Lyondell, Sabic, Braskem y Total Corporation pasaron a producir ETBE (etil terbutil éter). Aunque el uso de ese compuesto no traiga grandes beneficios ambientales en comparación al MTBE y actualmente su costo sea mayor, él posee la ventaja de ser producido a partir del etanol, lo que lo convierte en un biocombustible.

8.4 Hidrocarburos

Desde que tengan el tamaño apropiado son considerados óptimos combustibles, pero como son producidos a partir de fuentes fósiles en los últimos años, se ha buscado desarrollar biocombustibles constituidos parcialmente o completamente de hidrocarburos.

El alcano más simple, metano, puede ser utilizado como biocombustible, a pesar de su aplicación más común ser para calentamiento y generación eléctrica. Comercialmente es obtenido de la extracción de reservas de gas natural, normalmente asociadas a reservas de petróleo. El metano obtenido por proceso fermentativo es usado en algunas aplicaciones locales y es generado por bacterias metanogénicas estrictamente anaeróbicas que crecen en la biomasa como parte de ecosistemas microbianos anaeróbicos complejos. Una limitación de este proceso es que el metano en la fase gaseosa formado está mezclado con CO₂ e N₂, lo que aumenta su costo por la necesidad de purificación.

En general alcanos de cadena larga son combustibles muy comunes hoy en día, principalmente iso-octano (principal detonante de la gasolina) y hexadecano (uno de los hidrocarburos en el nivel del diesel), ambos derivados casi totalmente del petróleo. Aunque existan relatos demostrando la biosíntesis de alcanos por animales, plantas (microalgas, a ser discutido en el capítulo 9) y microorganismos, esta ocurre en bajas concentraciones y su mecanismo de producción no es conocido. El desafío de la biotecnología es aumentar a tasas de conversión usando fuentes de carbono baratas como materia prima (Wackett, 2008).

8.5 Hidrógeno

Es promisor como biocombustible por su gran potencial energético y porque su producto de combustión, el agua, no causa problemas ambientales. Por otro lado, la alta volatilidad crea restricciones en el almacenamiento, lo que hace su transporte

por largas distancias muy complicado. Además de eso, su tecnología de producción actual por electrólisis es ineficiente energéticamente una vez que se gasta un insumo con alta conversión energética (la electricidad) para generar otro con baja (el hidrógeno, que posee solamente un 50% de eficiencia de conversión). Alternativamente, sistemas biológicos pueden ser usados para generar hidrógeno, pero esos típicamente poseen baja tasa de conversión y diversos esfuerzos de investigación han sido hechos para aumentar la productividad usando técnicas de ingeniería metabólica. Otra forma promisoría de utilizar el hidrógeno producido bioquímicamente es el uso de células de combustible microbianas, en las cuales un electrodo compatible (anodo) captura los electrones del hidrógeno producido por el metabolismo microbiano, liberando H⁺ y entonces generando una corriente eléctrica. El éxito de ese proceso dependerá de la optimización de la producción microbiana de hidrógeno y del desarrollo de electrodos para captar ese hidrógeno (Vaderschra *et al.*, 2008; Rabaey & Verstraete, 2005).

8.6 Fermentación del gas de síntesis

La producción de combustibles y químicos por la fermentación del gas de síntesis ofrece diversas ventajas si comparada a la conversión catalítica. La mayor especificidad del biocatalizador menores gastos con energía, e independencia de una razón fija de H₂: CO son generalmente mencionadas. En las últimas dos décadas se demostró que nuevos aislados y algunos microorganismos anaeróbicos conocidos son capaces de crecer teniendo CO y H₂ como substrato. Aunque la mayor parte de esos microorganismos produzca principalmente acetato, formato y butirato, hay relatos de la producción de etanol y butanol. Adicionalmente, se tiene el conocimiento de la capacidad de ciertas bacterias capaces de convertir el CO en H₂ en un proceso similar a la reacción WGS. En general, problemas con la transferencia de masa gas/líquido es el principal factor limitante de esas reacciones, y para llegarse a productividades mayores, el desarrollo de bio-reactores adecuados es de extrema importancia (Henstra *et al.*, 2007).

Un proceso comercial combinado de gasificación, fermentación del gas de síntesis a etanol por *Clostridium ljungdahlii* y destilación fue desarrollado por la empresa BRI Energy (Bruce, 2006). Ya los procesos que usan la reacción WGS biológica están todavía en escala de laboratorio.

9 BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE ALGAS

Las algas son consideradas los organismos más antiguos de la Tierra, habiendo evidencias de su existencia ya en el pre-cambriano, hace aproximadamente 3,5 billones de años. Posiblemente fueron las responsables por la producción y por la acumulación de O₂ en la atmósfera primitiva, desempeñando, hasta hoy, un rol importante en el mantenimiento de los niveles de ese gas. De hecho, las microalgas acuáticas son reconocidas por presentar eficiencia fotosintética superior a las plantas, tasas de proliferación rápida, gran variedad de tolerancia a ambientes extremos, además de presentar excelente adaptabilidad a cultivos intensivos, lo que las hace eficaces en la reducción del CO₂ atmosférico (Kurano *et al.*, 1995).

Pertencen al reino vegetal y son clasificadas como talofitas, es decir, plantas inferiores, por presentar una estructura simple no vascularizada con ausencia de raíz, tallo y hojas. Sus estructuras reproductivas están desprotegidas y desprovistas de semillas y flores. Pueden ser procarióticas o eucarióticas, pluricelulares o unicelulares, presentando similitud en muchos aspectos comunes con las plantas superiores, por ejemplo, la existencia de clorofila como pigmento fotosintético primario (Van den Hoek *et al.*, 1998).

Presentan una amplia distribución geográfica, pudiendo ser encontradas en prácticamente todas las condiciones ambientales de la Tierra, desde suelos fértiles a desiertos. Sin embargo, son en los ambientes acuáticos que se encuentra mayor prevalencia de las microalgas. El número exacto de especies es desconocido y son encontradas citas relatando valores entre 200.000 hasta algunos millones de representantes de ese grupo. Tal diversidad también se refleja en la composición bioquímica y, de esa forma, las microalgas son una fuente potencial de gran cantidad de productos (Pulz & Gross, 2004). Varias especies son cultivadas comercialmente y la biomasa producida ha sido utilizada como fuente de diversos productos de alto valor agregado (Tabla 10).

El uso de las algas para la producción de energía fue propuesto por primera vez hace más de 50 años, con la producción de gas metano. Pero fue en la década de 1970, con la crisis del petróleo y consecuente aumento del costo de los combustibles convencionales, que el uso de microalgas como materia prima para biocombustibles paso a recibir mayor atención por varios países como Estados Unidos y Japón donde fueron creados programas de investigación en el tema, financiados por el gobierno. El programa norteamericano existió entre los años 1978 a 1996 y tuvo como principales áreas de actuación el aislamiento, caracterización, fisiología, bioquímica e ingeniería genética de especies de microalgas para la producción de biodiesel, así como también el cambio de escala de producción y análisis económico de los procesos. Se concluyó que el uso de microalgas para la producción de biocombustibles a precio competitivo era técnicamente viable, pero todavía sería necesario gran inversión en investigación para que se alcanzara una alta productividad requerida (Sheehan *et al.*, 1998). El programa japonés (1990-2000) fue dirigido al estudio de la fijación de CO₂ y a la optimización del crecimiento de

microalgas. Ambos programas fueron suspendidos por cortes de gastos gubernamentales y aparente inviabilidad económica de las tecnologías ante el precio del petróleo en la época (Hernández *et al.*, 2009).

Tabla 10. Mercado actual de productos de microalgas

Especie	Producción (ton/peso seco/año)	Países productores	Aplicación	Precio (US\$)
<i>Spirulina</i>	3000	China, India, EUA, Myanmar, Japón, Francia	Nutrición humana y animal; cosméticos; Vitamina B-12	44/kg
<i>Chlorella</i>	2000	Taiwan, Japón, Alemania, Canadá	Nutrición humana; cosméticos; acuicultura	44/kg 61/L
<i>Dunaliella salina</i>	1200	Australia, Israel, EUA, Japón, China	Nutrición humana; cosméticos; β-caroteno	260 – 3600/kg
<i>Hematococcus pluvialis</i>	300	EUA, India, Israel	Acuicultura; astaxantina	610 – 8700/kg
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	240 ton de aceite	EUA	DHA (ácido graso rico en ómega-3)	52/g
<i>Shizochytrium</i>	10 ton de aceite	EUA	DHA	52/g
<i>Ulchennia</i>		Alemania	DHA	52/g
<i>Odontella</i>		Francia	EPA (ácido graso rico en ómega-3)	

Fuentes: Spolaore *et al.*, 2006; Rattledge, 2004; Pulz e Gross, 2004.

Sin embargo, los combustibles fósiles tuvieron nuevamente un significativo aumento de precio y, juntándose a la creciente preocupación relacionada al calentamiento global en consecuencia de la acumulación de gases de efecto invernadero, en los últimos años el interés por el tema volvió a aumentar. De hecho, son encontradas inúmeras publicaciones científicas, técnicas y en los medios en general sobre el tema, con acaloradas discusiones sobre la viabilidad o no del uso de microalgas como materia prima para biocombustibles (Reijnders, 2008; Chisti, 2008a, 2008b; Benemann, 2009).

Aunque en una visión simplista las microalgas puedan parecer similares a cualquier otra materia prima para biocombustibles, no se puede olvidar que esos organismos viven esencialmente en ambiente líquido, y por tanto habrá técnicas particulares de cultivo, cosecha y procesamiento (por ejemplo, secado/extracción de aceite). De hecho, es la producción y pos-cosecha de las microalgas que han tenido énfasis de una mayor investigación, una vez que esas etapas son las principales responsables por el alto costo de los procesos. Así, aunque no sea el objetivo de este libro abordar sistemas de producción de las materias primas, ese tema será tratado en el caso particular de las algas, mostrándose las alternativas de cultivo y pos-cosecha existentes y los principales avances de investigación alcanzados hasta el momento.

9.1 Tecnologías para la producción de biomasa de algas

Para implementarse una unidad de cultivo de algas, el primer punto a decidirse es su ubicación. Para eso, se debe considerar diversos criterios: (i) el abastecimiento y composición química del agua vs. La demanda del alga; (ii) la topografía y geología del terreno; (iii) las condiciones climáticas, temperatura, aislamiento, evaporación y precipitación; y (iv) la facilidad de acceso de los nutrientes y fuentes de carbono.

Todavía existen diversas consideraciones a ser hechas en cuanto al sistema de producción a ser usado. Factores a ser analizados incluyen la biología del alga; costos (tierra, trabajo, energía y nutrientes); clima (caso el cultivo sea en sistema abierto) y producto final deseado. También es interesante que se compare en los diferentes sistemas: eficiencia de la utilización de la luz; habilidad/necesidad de control de temperatura; estrés hidrodinámico causado en las algas y posibilidad de control de contaminación.

Finalmente, además de los equipos necesarios para el crecimiento de las microalgas, es fundamental en la viabilización del proceso la selección adecuada de la especie a ser usada, analizándose sus requerimientos de cultivo, sensibilidad a las condiciones ambientales, demanda nutricional y capacidad de producir otros productos de alto valor agregado.

9.1.1 Necesidades nutricionales y metabolismo de las algas

En el ambiente natural, así como también en los cultivos, el crecimiento de una población de microalgas es resultado de la interacción entre factores biológicos, físicos y químicos. Los factores biológicos están relacionados a las propias tasas metabólicas de la especie cultivada, así como también a la posible influencia de otros organismos sobre su desarrollo. En cuanto a los factores físico-químicos, son principalmente citados los que se refieren a iluminación, temperatura, salinidad y disponibilidad de nutrientes.

Las microalgas pueden fijar el CO₂ de tres diferentes fuentes: de la atmósfera, de gases efluentes de unidades industriales o de carbonatos solubles en el medio. Bajo las condiciones de crecimiento natural, las microalgas asimilan CO₂ del aire (el aire contiene cerca de 360 ppm_v de CO₂), pero la mayoría de las microalgas es capaz de tolerar y utilizar niveles substancialmente más altos, típicamente hasta 150.000 ppm_v. De hecho, al contrario de lo que ocurre con las plantas terrestres, el CO₂ atmosférico no satisface cuantitativamente los requerimientos de carbono en cultivos intensivos de microalgas. Por tanto, para obtención de altas tasas de crecimiento en condiciones autotróficas (fotosíntesis), el suministro de CO₂ o de carbonatos es indispensable (Grobbelaar, 2010).

De modo general, las microalgas pueden asumir diferentes metabolismos, y el sistema de cultivo será diferente para cada uno de ellos:

Cultivo autotrófico (o foto-autotrófico) – empleo de la luz como exclusiva fuente energética, una vez que las algas con ese metabolismo realizan fotosíntesis, es

decir, obtienen energía de la luz, para la fijación del CO₂ y liberación de O₂ (es el único sistema utilizado comercialmente en los días actuales);

Cultivo heterotrófico – empleo exclusivo de compuestos orgánicos, sin la utilización de luz (no hay realización de fotosíntesis). El carbono orgánico sirve tanto como fuente energética como para construcción de la biomasa;

Cultivo mixotrófico – utilización simultánea de una fuente luminosa y sustrato orgánico como fuente de energía, así como también del CO₂ y sustrato orgánico como fuente de carbono. La fotosíntesis es la principal fuente energética, aunque el carbono orgánico y el CO₂ también sean esenciales. Así, esas algas podrán ser cultivadas en los mismos sistemas que para el cultivo autotrófico, siempre que sean adicionados los nutrientes esenciales al medio. Por no ser tan dependientes de la luz, normalmente las microalgas con ese metabolismo alcanzan rendimientos más altos.

9.1.2 Cultivo autotrófico

Actualmente, ese es el único sistema de cultivo de algas técnicamente y económicamente viable en gran escala. Los sistemas de cultivo comerciales existentes actualmente poseen un tamaño que varía de 100 L (para producción de compuestos orgánicos) a 10.000.000 m³ (para cultivo de *D. salina*) y en su mayoría son hechos en sistemas abiertos, que aunque presenten diferentes formatos y tamaños diversos se destacan por tener similitud con el ambiente natural de las microalgas. Los tanques son generalmente rasos, construidos en concreto, fibra de vidrio, policarbonato, con fondo de tierra o revestidos con material plástico, pudiendo ser agitados o no. Los principales tipos existentes son grandes lagunas abiertas (“open pounds”), lagunas circulares (“circular pounds”) con brazo rotatorio y lagunas en circuito de alto flujo (“raceway pounds”). Otros tipos de sistemas abiertos incluyen tanques como los usados en cría de peces y sistemas en cascata (Borowitzka, 1999). Las dos principales ventajas de esos sistemas son la baja inversión y el uso de la energía solar. Sin embargo, ese tipo de equipo posee diversas limitaciones, incluyendo problemas de contaminación por otras algas o microorganismos, y menor productividad (comparados a los sistemas cerrados), normalmente debido a pérdidas por evaporación, variación de temperatura, deficiencia de CO₂, agitación ineficiente y limitación de luz (Brennan y Owende, 2010).

Otra opción es el uso de **fotobioreactores** (“photobioreactor”), donde los cultivos son realizados en sistema cerrado, en paneles de forma aplastada o en serpentinas, espirales o cilindros, construidos con tubos de plástico, vidrio o policarbonato. En los fotobioreactores, es posible controlar las condiciones de cultivo (cantidades de los nutrientes, temperatura, iluminación, pH, etc.), lo que implica una elevada productividad, viabilizando la producción comercial de una serie de compuestos de elevado valor. Sin embargo, esos sistemas son mucho más caros y presentan ciertos desafíos operacionales a ser superados (incrustaciones, supercalentamiento, limitación de cambio gaseoso). Y, más importante, hay dificultad de aumento de

escala. Para la producción de biocombustibles, donde se requiere alta producción, sería necesario el uso de gran número de fotobioreactores, lo que volvería la inversión alta y los costos de operación mayores aún (Beneman, 2009). En la Tabla 11, hay una comparación de los dos sistemas.

Tabla 11. Comparación entre los sistemas autotróficos abiertos y cerrados

Espacio requerido	Mucho	Poco
Pérdida de agua	Muy alta, puede causar precipitación de sales	Baja
Pérdida de CO ₂	Alta, dependiendo de la profundidad de la laguna	Baja
Concentración de O ₂	Suficientemente baja, por la espontánea liberación de gas	Es necesario que haya sistemas de cambio gaseoso, para que el O ₂ sea liberado, pues puede causar inhibición de la fotosíntesis y daño foto-oxidativo
Temperatura	Muy variable, depende de las condiciones locales. Algún control puede ser hecho en lagunas más profundas	Generalmente es necesario un sistema de enfriamiento
Cisallamiento	Normalmente bajo (poca agitación)	Generalmente alto (es necesario un flujo turbulento para buena mezcla)
Limpieza	Innecesario	Necesaria porque el crecimiento en las paredes disminuye la penetración de la luz
Riesgo de contaminación	Alto	Mediano a bajo
Calidad de la biomasa	Variable	Reproducibile
Concentración de la biomasa	Baja (entre 0.1 y 0.5 g/L)	Alta, generalmente entre 0.5 y 8 g/L
Flexibilidad de producción	Baja (solamente algunas especies adaptadas al ambiente)	Alta
Dependencia del clima	Alta (intensidad de luz, temperatura, lluvias)	Mediana (intensidad de luz, necesidad de enfriamiento)
Inicio de la producción	De 6 – 8 semanas	De 2 – 4 semanas
Inversión	Alto (cerca de US\$100.000/ha)	Muy alto (de US\$250.000 a 1.000.000/ha)
Costo de operación	Bajo (agitación, CO ₂)	Mayor (CO ₂ , remoción del O ₂ , enfriamiento, limpieza, mantenimiento)
Costo de cosecha	Alto, variable conforme especie	Menor, una vez que la biomasa está más concentrada y hay mejor control de las condiciones
Espacio requerido	Mucho	Poco

Fuente: Pulz, 2001

Recientemente ha sido propuesto el uso de **sistemas híbridos** que combinan diferentes etapas del crecimiento en fotobioreactores y lagunas abiertas. En términos generales esos sistemas consisten en una primera etapa de producción de la biomasa en fotobioreactores, donde hay mayor control de las condiciones ambientales, minimizando la contaminación y maximizando la división celular. En la

segunda etapa las microalgas son cultivadas en lagunas abiertas para acumulación de productos inducidos por la deficiencia de nutrientes de ese sistema (Brenan y Owende, 2010; Hernández *et al.*, 2009).

Finalmente, se debe destacar que aunque prácticamente toda la producción comercial de algas ser hecha actualmente en lagunas abiertas (aunque para productos de alto valor agregado), hay pocas informaciones disponibles sobre diseño, operación, rendimiento y otros aspectos importantes de esos sistemas. En contraste, hay cientos de publicaciones científicas y técnicas describiendo el cultivo de algas en fotobioreactores de pequeña escala. Eso ha elevado a una percepción de que estos últimos son los mejores y más promisoros sistemas de cultivo de algas para biocombustibles, lo que no es, necesariamente, una verdad (Benemann, 2009).

9.1.3 Sistemas heterotróficos

Significativo número de microalgas es capaz de crecer en ausencia de luz, usando sustratos de carbono orgánico, como glucosa. En los sistemas heterotróficos, el cultivo de las algas es hecho en bioreactores agitados, en una adaptación de la tecnología de fermentación. Son sistemas que permiten fácil cambio de escala y llevan la mayor densidad de biomasa producida. Esos sistemas proporcionan un alto grado de control del crecimiento y la reducción de los costos de cosecha, pero hay un consumo de energía mayor (Borowitzka, 1999).

Ese tipo de cultivo es usado actualmente para la producción comercial del alga *Cryptocodinium cohnii*, para producción de ácidos grasos ricos en omega 3 (Martek, 2010) y de *Chlorella* en Japón. Recientemente, investigadores testaron su uso en la producción de biodiesel, concluyendo que con esa técnica es posible alcanzarse mayor grado de lípidos en la microalgas, lo que favorecería su uso en comparación al de fotobioreactores (Miau & Wu, 2006; Li *et al.*, 2007).

9.2 Cosecha y pos cosecha

La cosecha de las algas consiste en la recuperación de la biomasa en el medio de cultivo, etapa que puede contribuir de un 20 a un 30% del costo total de producción. Con la finalidad de remover la gran cantidad de agua y procesar grandes volúmenes de biomasa de algas, un método de cosecha adecuado podrá involucrar una o más etapas y será realizado en sistemas físicos, químicos y/o biológicos. La experiencia ha demostrado que todavía no existe un método de cosecha universal y esa es un área en que hay bastante espacio para investigación y desarrollo (Mata *et al.*, 2010).

La elección de la técnica de cosecha dependerá de las características de la microalga, por ejemplo tamaño, formato, densidad y de los volúmenes de producción. Los métodos más comunes incluyen sedimentación, centrifugación, filtración, ultra-filtración, floculación y flotación, algunos de los cuales bastante energéticamente intensivos (Brennan & Owende, 2010).

La selección de la técnica adecuada de cosecha es, por tanto, fundamental en la producción de biomasa de algas. Y como los métodos son caros, ese debe ser un

factor considerado en la selección de especies a ser utilizadas. Por ejemplo, células pequeñas y baja densidad vuelven la recuperación de la biomasa aún más difícil. En ese caso, se usa floculación para agregar las células de las microalgas, aumentando el tamaño de las partículas y, por tanto, facilitar la sedimentación y posterior recuperación por centrifugación o filtración. Ya filtros- prensa bajo presión o vacío pueden ser usados para recuperar grandes cantidades de biomasa, pero ese tipo de proceso solamente es adecuado para microalgas mayores. También la microfiltración por membrana y la ultra-filtración pueden ser usados alternativamente a la filtración convencional para la recuperación de la biomasa de algas, siendo más adecuados a células frágiles y de pequeña dimensión, una vez que son más caros, habiendo necesidad de substitución periódica de la membrana y de bombeo.

Para elegirse el procedimiento de cosecha adecuado, se debe considerar la calidad necesaria y el valor agregado del producto deseado. Por un lado, en caso de que sea un producto de relativo bajo valor (como biocombustibles), deberá utilizarse solamente sedimentación por gravedad, posiblemente reforzada por floculación. Por otro lado, para productos de alto valor agregado y que necesiten de alta calidad, tales como aditivos de alimentos o con aplicaciones farmacológicas, es recomendado el uso de centrífugas que pueden procesar grandes volúmenes de biomasa. Aunque a un costo considerable, las centrífugas son adecuadas para concentrarse rápidamente cualquier tipo de microorganismo. Además de eso, esos dispositivos pueden ser higienizados y esterilizados fácilmente de forma a evitar efectivamente la contaminación.

Otro criterio básico para la selección del proceso de cosecha es su potencial para ajustar el nivel aceptable de humedad de forma a facilitar los procesos posteriores. La biomasa cosechada por sedimentación posee humedad más alta que aquella centrifugada. Una vez que la reducción de la humedad por calor es aún más cara que la centrifugación, el uso de ese método de cosecha es justificable en caso de que se necesite de la biomasa deshidratada.

Después de la separación del medio de cultivo de la biomasa de algas (5-15% peso seco), esta debe ser rápidamente procesada, pues es altamente perecible, pudiendo dañarse en pocas horas, dependiendo de la temperatura ambiente (Mata *et al.*, 2010); Brennan & Owende, 2010). El secado puede ser hecho por los mismos métodos usados en la industria alimenticia, como al sol, en bandejas sin o con circulación forzada de aire, en tambor rotatorio, en lecho fluidizado y liofilización. La escogida del método dependerá, nuevamente, del balance entre costo, valor agregado y demanda (como termolabilidad) del producto. En el caso de la producción de biocombustibles, el balance energético también es un factor de gran importancia.

Muchas veces, es necesario romper las células de las algas para recuperarse los productos intracelulares, como aceites. La mayor parte de los métodos de ruptura de las células aplicados a las algas fueron adaptados de aquellos usados en microorganismos no fotosintéticos y de las plantas oleaginosas, e incluyen prensaje, uso de solventes, homogeneización a alta presión, autoclavado o uso de enzimas.

La extracción depende del componente a ser extraído, de la especie usada y de su etapa de crecimiento. El método de cosecha y secado (en caso de que haya sido hecha) también influencia en la escoja y eficiencia de la técnica usada. Esa también es una etapa cara y la escoja de la técnica adecuada puede determinar la sustentabilidad del biocombustible de microalgas. Su costo es variable, pero ha sido estimado en cerca de U\$\$ 1,80/kg (comparado a U\$\$ 0,50/kg de aceite de palma) (Chisty, 2007; US DOE, 2010).

9.3 Biocombustibles de algas

Las algas pueden proveer diferentes tipos de combustibles. Su biomasa puede ser usada como materia prima en la producción de bio-gas o en las rutas termoquímicas, y compuestos extraídos de las algas como aceites, amida y celulosa pueden ser usados en otros procesos, como en la transesterificación para producción de biodiesel y fermentación a etanol. Finalmente, pueden ser cultivadas en procesos heterotróficos para producción directa de metabolitos como hidrógeno, hidrocarburos y etanol.

El uso de microalgas en la producción de biocombustibles presenta diversas características favorables:

- ✓ aunque crezcan en medio acuoso, el gasto de agua es menor si comparado al cultivo de plantas terrestres;
- ✓ presentan mayor eficiencia fotosintética que los vegetales superiores y pueden ser cultivadas en medio salino simple (incluso en agua salobre) además de ser eficientes fijadoras de CO₂ (1kg en peso seco de biomasa de algas utiliza cerca de 1,83 kg de CO₂);
- ✓ su cultivo puede ser realizado en condiciones no adecuadas para la producción de cultivos convencionales (en suelos degradados, en regiones desérticas), y el CO₂ necesario para la producción puede ser de efluentes industriales;
- ✓ su cultivo no requiere aplicación de herbicidas o pesticidas;
- ✓ los nutrientes necesarios para su cultivo (especialmente nitrógeno y fósforo) pueden ser obtenidos de efluentes líquidos industriales;
- ✓ no hay régimen de cosecha, es decir, hay producción durante todo el año, lo que lleva a un potencial de producción por área al año mucho más alto que el de cultivos convencionales;
- ✓ alto grado de aceite, que puede llegar a 70% de su peso seco;
- ✓ crecimiento rápido – algunas especies llegando a doblar su biomasa en 3,5h en la fase de crecimiento exponencial;
- ✓ por ser organismos simples, su composición puede ser modificada por las condiciones de cultivo.

Aunque existan las ventajas anteriormente enumeradas, todavía no hay viabilidad económica en la producción de biocombustibles de algas. Todavía se debe acordar que hay potencial para balance energético negativo de los procesos, después de la

contabilización de la demanda energética para bombeo de agua, transferencia de CO₂, cosecha y extracción. Por tanto, para alcanzar una tecnología sustentable, diversos puntos todavía deben ser mejorados, incluyendo:

- ✓ selección de especies que equilibren requisitos para producción de biocombustibles con la producción de otros productos de alto valor agregado, de modo a favorecer la viabilidad económica del proceso;
- ✓ alcance de mayor eficiencia fotosintética;
- ✓ desarrollo de sistemas de producción que posibiliten: monocultivo, reducción de la evaporación y disminución de las pérdidas de CO₂ por difusión.

Aunque existan esos obstáculos, diversas empresas han sido creadas o entraron en ese nicho de mercado, ya sea en el mejoramiento de microalgas, desarrollo de reactores, sistemas de extracción o del proceso de producción como un todo (Tabla 12).

9.3.1 Procesos termoquímicos

Como ya se definió en el capítulo 4.4 de este libro, los métodos termoquímicos se basan en la utilización de calor como fuente de transformación de la biomasa, por la gasificación o licuefacción produciendo, respectivamente, bio-gas o bio-aceite que serán, posteriormente, convertidos en hidrógeno, metanol o combustibles sintéticos. Partiéndose del supuesto que los procesos termoquímicos pueden ser usados en cualquier biomasa, empresas han apostado en esa alternativa (Tabla 12) y algunos estudios han sido hechos considerándose el uso de biomasa de algas para esa finalidad (Tabla 13).

Todavía son pocos los trabajos sobre gasificación y licuefacción de microalgas, habiendo, por tanto, pocos datos disponibles. Así, hay la necesidad de más investigación en esas áreas para determinarse la viabilidad de esos procesos. Ya la pirólisis de microalgas, comparándose a otros procesos termoquímicos, ha sido objeto de diversas investigaciones. Los bio-aceites producidos de microalgas son de alta calidad y se ha observado resultados promisorios que podrían llevar a la producción comercial (Brennan & Owende, 2010). Sin embargo, es importante destacar que el proceso de pirólisis (así como también la gasificación) necesita de materia prima con baja humedad. Por tanto, los costos y demanda energética para el secado de las algas vuelve el proceso poco promisor, si consideramos los sistemas de producción actualmente utilizados.

Tabla 12. Iniciativas de industrialización – biocombustíveis de algas

Nombre	País	Actividad	Website
Algae Fuel System	Canadá	Consultoría en producción y desarrollo de equipos	http://www.algaefuelsystems.com
Algaecake Technologies Corp	EUA	Desarrollo de bioreactores y sistemas de propagación de microalgas	http://www.algaecake.com/
AlgaeFuel	EUA	Desarrollo de fotobioreactor y sistemas de extracción de aceite	http://algaefuel.org/
AlgaeLink	Países Bajos/España	Desarrollo de fotobioreactor	http://algaelink.com/
Algaewheel	EUA	Desarrollo de sistemas de producción	http://www.algaewheel.com/
AlgaFuel SA	Portugal	Proyectos para producción de microalgas	http://www.algafuel.pt/
Algenol Biofuels	EUA	Producción de etanol y otros alcoholes y hidrocarburos de algas híbridas; proceso “Direct to Ethanol” [®]	http://www.algenolbiofuels.com/
Algoil Industries Inc.	Taiwan	Desarrollo de sistema de producción en fotobioreactor	http://ALGOILINDUSTRIES.COM
AquaFlow	Nueva Zelanda	Sistemas de producción en lagunas abiertas, uso de microalgas salvajes	http://www.aquaflowgroup.com/
Aquatic Energy	EUA	Desarrollo de microalgas y sistema de producción en laguna abierta	http://www.aquaticenergy.com/
Aurora BioFuels Inc	EUA	Desarrollo de microalgas y sistema de producción en laguna abierta	Aurora BioFuels
Bard LCC	EUA	En cooperación con Green Institut Inc., construcción de planta piloto para producción de biodiesel de algas y fotobioreactor	http://www.bardlcc.com
BioAlgene LLC	EUA	Selección de microalgas y desarrollo de sistemas de producción	http://bioalgene.com/
BioCentric Energy	EUA	Desarrollo del Fotobioreactor “Algae Pro”	http://www.biocentricenergy.com/
Biofields	México	Uso de algas híbridas para producción de etanol – proceso “direct to ethanol” TM “	http://www.biofields.com/
Biofuels Systems	España	Desarrollo del proceso y microalga para la producción de “biopetróleo”	http://www.biopetroleo.com/index.htm
Bionavitas, Inc	EUA	Desarrollo de sistemas de producción y de la tecnología “light inmersión”	http://www.bionavitas.com/
Bodega Algae, LLC	EUA	Desarrollo de fotobioreactores	http://www.bodegaalgae.com/
Canadian Pacific Algae	Canadá	Desarrollo de sistemas de producción	http://www.canadianpacificalgae.com/
Cellana (sociedad con Shell y HRBioPetroleum)	EUA	Sistema de producción híbrido con microalgas marinas	http://cellana.twokings.eu/
Cequestra Algae	Israel	Desarrollo de sistemas de producción	http://www.cequesta.com/index.php?option=com_content&view=article&id=48&Itemid=55&lang=us

Diversified Energy Corporation	EUA	Desarrollo del sistema de producción “Simgae™	http://www.diversified-energy.com/
Genifuel	EUA	Proceso de gasificación catalítica usando diferentes materias primas, incluso algas, producidas por socios	http://genifuel.com/index.html
Global Green Solutions	EUA	Desarrollo de sistemas de producción	http://www.globalgreensolutionsinc.com/s/Home.asp
Green Star Products, Inc	EUA	Desarrollo del “Montana Micronutrient Booster”, una fórmula de micronutrientes para cultivo de algas	http://www.greenstarusa.com/
GreenerBioEnergy	EUA	Desarrollo de bioreactor	http://greenerbioenergy.com
GreenShift	EUA	Desarrollo de bioreactor y proceso para producción de cianobacterias	http://www.greenshift.com/
Heliae Development	EUA	Proceso para producción de bioquerosene a partir de aceite de microalgas	http://www.heliae.com
HR Biopetroleum	EUA	Sistemas de producción híbridos, selección de algas. Tecnología AIDuo™	http://www.hrbp.com/
Ingrepro BV	Países Bajos	Producción de algas en sistemas integrados con aguas residuales	http://www.ingrepro.nl/?lang=EN
International Energy Inc	EUA	Desarrollo de sistemas de producción	http://www.internationalenergyinc.com/
Inventure Chemicals	EUA	Planta piloto de biodiesel y etanol de algas producidas en Israel, EUA y Australia	http://www.inventurechem.com/
KaiBioenergy	EUA	Producción de microalgas en sistema abierto, para biodiesel y combustibles sintéticos	http://www.kaibioenergy.com/
LiveFuels	EUA	Producción de algas en cultivo misto, sistema abierto, haciendo la cosecha con peces y extrayendo los aceites de los animales para posterior producción de biodiesel	http://www.livefuels.com/ http://www.fastcompany.com/blog/ariel-schwartz/sustainability/livefuels-fish-plus-algae-equals-oil
Oil Fox	Argentina	Producción de biodiesel de algas	http://www.oilfox.com.ar
Origin Oil	EUA	Procesos modulares para producción de algas y extracción de aceites	http://www.originoil.com
PetroAlgae / XL TechGroup	EUA	Producción de algas en sistemas abiertos, para combustibles sintéticos y proteína	http://www.petroalgae.com
PetroSun	EUA	Producción de microalgas en sistema abierto, para biodiesel y combustibles sintéticos	http://www.petrosuninc.com/index.html
Photon8	EUA	Desarrollo de algas, fotobioreactor y del sistema de extracción “cell viable extraction”	http://www.photon8.com/Home.shtml
Pond Biofuels Inc	Canadá	Producción de microalgas en fotobioreactores, utilizando efluente	http://pondbiofuels.com/

PurePower Energy	Hong Kong	gaseoso de industria de cemento como fuente de CO ₂ , para biocombustibles sintéticos Socios de Aquaflow	http://www.purepowerglobal.com
Renewable Energy Group	EUA	Empresa productora de biodiesel, que ha hecho algunos trabajos con biodiesel de algas (aceite producido por otras empresas)	http://www.regfuel.com
Sapphire Energy	EUA	Producción de gasolina sintética a partir de microalgas	http://www.sapphireenergy.com
Seamibiotic	Israel	Uso del efluente gaseoso de estaciones eléctricas a partir de carbón mineral en la producción de algas en sistemas abiertos	http://seamibiotic.com/
Solazyme	EUA	Desarrollo de algas genéticamente <u>modificadas</u> , producción de algas en sistema heterotrófico y, a partir del aceite, biodiesel (transesterificación), diesel y combustible de aviación renovables (ruta termoquímica).	http://www.solazyme.com/
Solena Group	EUA	Sistema de gasificación para producción de biocombustibles sintéticos, en que se puede usar algas así como también otras biomazas	http://www.solenagroup.com
Solix Biofuels	EUA	Producción de algas en fotobioreactor para biodiesel y combustibles sintéticos	http://www.solixbiofuels.com/
Sunrise Ridge	EUA	Investigación, desarrollo y comercialización de tecnologías para producción de algas	http://www.sunrise-ridge.com/
Susquehanna Biotech LLC	EUA	Mejoramiento y venta de inóculo de microalgas	http://www.susquehannabiotech.com/
Synthetic Genomics	EUA	Empresa de biología sintética que desarrolla <u>microorganismos</u> , incluso microalgas	http://www.syntheticgenomics.com
Valcent / Vertigo	EUA/Canadá	Sistemas de producción en alta densidad – <u>cooperación</u> con <i>Global Green Solutions</i>	http://www.valcent.net
Varicon Aqua	Reino Unido	Fotobiorreactores	http://www.variconaqua.com/
XL Renewables	EUA	Sistema de producción híbrido: 1. sistema “XL Super Trough”, que puede operar como sistema abierto o cerrado; 2. Bioreactor (sistema heterotrófico)	http://www.xlbiorefinery.com/

Fuente: elaboración propia

Tabla 13. Publicaciones sobre procesos termoquímicos usando algas

Especie	Proceso	Producción	Autor
<i>Spirulina</i>	Gasificación	----	Hirano <i>et al.</i> , 2006
<i>Botryococcus braunii</i>	Licuefacción	----	Dote <i>et al.</i> , 1994
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Licuefacción	----	Minowa <i>et al.</i> , 1995
<i>Microcystis viridis</i>	Licuefacción	Heterotrófica	Yang <i>et al.</i> , 2004
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Pirólisis	----	Shuping ., 2010
<i>Chlorella protothecoides</i>	Pirólisis	Heterotrófica	Miao e Wu, 2004
<i>Chlorella protothecoides</i>	Pirólisis	Fototrófica	Miao e Wu, 2004
<i>Chlorella protothecoides</i>	Pirólisis	Fototrófica	Miao <i>et al.</i> , 2004
<i>Chlorella protothecoides</i>	Pirólisis	----	Demirbas, 2006
<i>Myrcocystis aeruginosa</i>	Pirólisis	Fototrófica	Miao <i>et al.</i> , 2004

Fuente: Brennan & Owende, 2010

9.3.2 Digestión anaerobia – bio-gas

Como definido en el capítulo 3.3 de este libro, el proceso de formación del bio-gas consiste en la descomposición anaeróbica de la biomasa por la acción de bacterias (microorganismos acidogénicos y metanogénicos), formando el bio-gas, que es compuesto mayoritariamente por metano (50% - 70%) y CO₂. Ese gas puede ser colectado de los sistemas de degradación anaeróbica y utilizado como combustible (generación de calor o energía). Ese proceso es apropiado para materiales orgánicos con alto grado de humedad (80% - 90%), lo que lo volvería interesante para la biomasa de alga húmeda.

El uso de esa tecnología de conversión elimina diversos obstáculos clave en los sistemas de producción, que son responsables por los altos costos asociados a los biocombustibles de algas, a saber: secado, extracción y conversión al biocombustible, pudiendo, de esa manera, ser económicamente viable (US DOE, 2010). Algo que se ha sugerido también es el uso de la biomasa después de la extracción de aceite para el biodiesel, lo que podría auxiliar en la viabilización de ese biocombustible (Sialve *et al.*, 2009).

Por un lado, se estima que la conversión de la biomasa de algas en metano podría recuperar energía por la extracción de los lípidos, además de producir un subproducto rico en nutrientes que podría ser reciclado en medio de cultivo para las propias algas. Por otro lado, las microalgas pueden tener una fracción relativamente alta de proteínas, resultando en una baja razón C/N, lo que podría afectar la performance del biodigestor. Para resolver ese problema, se sugiere que se añada otro producto con alto grado de carbono (papel, por ejemplo), para aumentar la razón C/N y, consecuentemente, aumentar la eficiencia del proceso (Brennan & Owende, 2010).

9.3.3 Transesterificación para la producción de biodiesel

Como definido en el capítulo 3.2 de este libro, el biodiesel es un derivado de ácidos grasos de cadena larga, obtenidos de diferentes oleaginosas, así como también de

aceite de fritura usado y de grasa animal. Una vez que los lípidos son el principal componente en peso seco de diversas microalgas (Tabla 14), el interés en su uso como materia prima en la producción de biodiesel ha sido creciente, habiendo gran número de trabajos científicos tratando del asunto publicados en los últimos años. Además de eso, de todas las formas de obtención de energía a partir de algas, el biodiesel es la única que está siendo practicada en escala piloto, con proyectos para escala industrial (Tabla 12).

En la Figura 13, se muestran las etapas para producción de biodiesel de microalgas. En cada etapa existen diversos factores a ser considerados y optimizados, incluyéndose “inputs” energéticos y materiales (nutrientes, CO₂, luz), además del tratamiento apropiado de los residuos. Un punto importante a ser considerado es el destino de la biomasa después de la extracción del aceite, una vez que su uso ha sido indicado como un factor importante en la viabilización del proceso. Dos aplicaciones que han sido sugeridas son la producción de bio-gas y de etanol.

Observándose la Tabla 14 se percibe que el contenido de lípidos, así como también las productividades varían bastante dentro y entre las especies. También la composición de los ácidos grasos presentes puede variar significativamente, lo que lleva a diferencias en las características del biodiesel producido. De esa forma, no todo aceite de microalgas es adecuado para la producción de biodiesel de calidad. Por tanto, para haber una producción eficiente, deben ser seleccionadas especies con alto grado de aceite (con un perfil de ácidos grasos adecuado) y alta tasa de crecimiento. La composición y cantidad de aceite también será variable de acuerdo a las condiciones de cultivo, y la limitación de nutrientes es normalmente empleada como forma de estimular la producción de lípidos.

En cuanto al sistema de cultivo, hay publicaciones e iniciativas de industrialización considerando tanto sistemas abiertos como fotobioreactores, y hasta sistemas heterotróficos, no habiendo un consenso en cual sería más eficiente. La biomasa deberá ser colectada para que se proceda la extracción del aceite que será usado en la producción de biodiesel. Una dificultad en esas etapas se relaciona con la liberación de los lípidos desde adentro de las células, etapa que normalmente es bastante cara (Scott *et al.*, 2010). Después de extraído el aceite, la producción del biodiesel es hecha de la misma forma que para aceites y grasa de otras fuentes. Algunos estudios han sido hechos considerándose la posibilidad de proceder la transesterificación directamente en las microalgas, evitándose la etapa de extracción del aceite. Aunque esas pruebas todavía sean preliminares y en escala de bancada, los resultados obtenidos se mostraron promisorios (Ehimen *et al.*, 2010; Johnson & Wen, 2009; Lewis *et al.*, 2000).

Los principales obstáculos para la viabilización del biodiesel de microalgas son económicos, una vez que el precio del producto debe ser competitivo con el de los combustibles de origen fósil. Chisti (2008) presentó en su artículo un modelo matemático en el que se podría estimar el costo de la producción de biodiesel de microalgas con diferentes grados de aceite. Por ejemplo, considerándose el precio

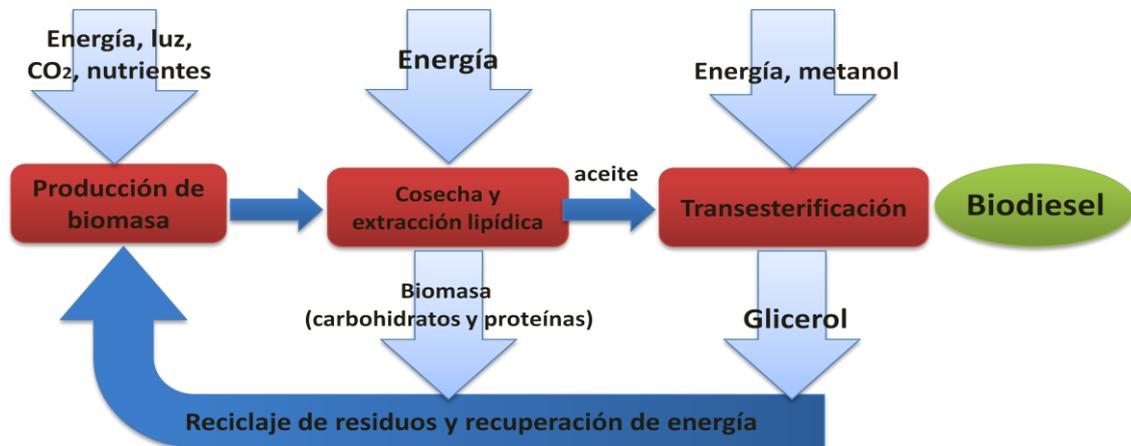
del barril de petróleo U\$\$ 100, sería necesario que la producción de una microalga con un 55% de aceite costara menos que U\$\$ 340/ton para que el biodiesel de esa fuente fuera competitivo. Sin embargo, actualmente, se considera que el precio de la producción de microalgas oleaginosas es de cerca de U\$\$ 3000/ton, en los análisis más optimistas. Así, el precio de la producción de la biomasa necesitaría ser reducido en casi 10 veces por avances en las tecnologías de producción y biología de las algas, de modo a hacer viable el biodiesel desde esa fuente.

Tabla 14. Contenido de aceite en especies de algas

Especies de microalgas	Contenido de lípidos (% en peso seco)	Productividad en lípidos (mg/L/día)
<i>Botryococcus braunii</i>	25.0–75.0	–
<i>Chaetoceros muelleri</i>	33.6	21.8
<i>Chaetoceros calcitrans</i>	14.6–16.4/39.8	17.6
<i>Chlorella sp.</i>	5.0–63.0	10.3–50.0
<i>Chlorococcum sp.</i>	19.3	53.7
<i>Dunaliella SP</i>	6.0–71.0	33.5 - 116.0
<i>Ellipsoidion sp.</i>	27.4	47.3
<i>Isochrysis sp.</i>	7.0–40.0	37.8
<i>Monodus subterraneus</i>	16.0	30.4
<i>Nannochloris sp.</i>	20.0–56.0	60.9–76.5
<i>Nannochloropsis sp.</i>	12.0–53.0	37.6–142.0
<i>Neochloris oleoabundans</i>	29.0–65.0	90.0–134.0
<i>Nitzschia sp.</i>	16.0–47.0	8.8–21.6
<i>Pavlova sp.</i>	30.9 – 35.5	40.2 - 49.4
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	18.0–57.0	44.8
<i>Porphyridium cruentum</i>	9.0–18.8/60.7	34.8
<i>Scenedesmus sp.</i>	1.9–21.1	35.1 – 53.9
<i>Skeletonema sp.</i>	13.3–51.3	17.4 - 27.3
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	20.6	17.4
<i>Tetraselmis sp.</i>	8.5–23.0	27.0–43.3

Fuente: Mata, et al., 2010

FIGURA 13. Esquema del proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas



Fuente: Elaboración propia (adaptada de: Scott et al., 2010 e Hernandez et al, 2009)

9.3.4 Fermentación alcohólica

La fermentación alcohólica es la conversión biológica de materiales que contienen azúcares, amida o celulosa en etanol. Hay especies de algas con contenido de amida en más de un 50% en la materia seca. Adicionalmente, con las tecnologías de hidrólisis de celulosa y hemicelulosa (ítems 7.1 y 7.2 de este libro) esos componentes, también existentes en las algas, podrían aumentar aún más el contenido de sustancias fermentables. Las ventajas de las algas para esa finalidad, comparándose con otras biomasas, es que ellas no poseen lignina, haciendo el proceso hidrolítico más simple. Además de eso, la composición de las algas es generalmente más uniforme y consistente que de las plantas terrestres, por el hecho de no poseer raíces y hojas (FAO et al., 2009). La microalga *C. vulgaris*, por ejemplo, posee cerca de un 35% de su peso seco en amida y hay trabajos que registran una eficiencia por encima de un 65% de conversión en etanol (Hirano et al., 1997). Adicionalmente, se podría usar el residuo de la producción del biodiesel como materia prima en esos procesos.

Otra tecnología específica para producción de etanol es el uso de algas como *Chlorella vulgaris* e *Chlamydomonas perigranulata*, que son capaces de producir etanol y otros alcoholes por la fermentación heterotrófica de la amida (Hon-Nami, 2006; Hirayama et al., 1998). Ese proceso es realizado por la producción y almacenamiento de la amida en el alga vía fotosíntesis, o por la nutrición del alga directamente con azúcar y subsecuentemente fermentación anaeróbica de esas fuentes de carbono para producción de etanol en ausencia de luz. Por un lado, como ventaja, ese proceso elimina las caras etapas de cosecha y pos-cosecha de las algas. Por otro lado, la concentración de alcohol formado es baja, y por tanto, ese proceso solamente será viabilizado en caso de que se desarrollen técnicas de extracción directa de los alcoholes formados del medio de cultivo (US DOE, 2010). Finalmente, se debe destacar que esa tecnología nada más es que un proceso fermentativo usando algas para la producción de etanol en substratos como azúcar o

amida. Por tanto, cuando se trata de cuestiones como competencia de Alimentos vs. Energía, no hay ninguna ventaja en relación a los procesos de 1^{ra} generación utilizados actualmente.

9.3.5 Producción de hidrógeno

Como ya discutido en el capítulo 8.5 de este libro, el hidrógeno es un biocombustible promisor que puede ser producido biológicamente. Una fuente posible es el alga verde *Chlamydomonas reinhardtii*, capaz de producir altas cantidades de hidrógeno, cuando forzada a vivir en ambientes anaeróbicos o privada de ciertos nutrientes esenciales como azufre. Otras algas pueden producir hidrógeno directamente de la luz del sol y agua, sin embargo, en la completa ausencia de oxígeno. En la práctica eso significa que la producción de hidrógeno es solamente posible en condiciones muy caras y con alto consumo de energía (US DOE 2010; FAO *et al.*, 2009).

Lo que pasa es que el futuro de la producción biológica de hidrógeno no depende solamente de avances en investigación, como el aumento de la eficiencia del proceso por el uso de algas genéticamente modificadas, o el desarrollo de reactores avanzados. El uso de ese gas como biocombustible dependerá de un cambio en la infraestructura actual de distribución y almacenamiento, lo que debe aún demorar bastante tiempo.

9.3.6 Hidrocarburos

Los hidrocarburos de cadena larga son combustibles muy comunes hoy en día, principalmente iso-octano (principal detonante de la gasolina) y hexadeno (uno de los hidrocarburos en el nivel del diesel), ambos derivados casi totalmente del petróleo. Una especie de alga, *Botryococcus braunii* es conocida por su habilidad de producir hidrocarburos que, como el petróleo pueden ser transformados en gasolina, querosene de aviación o diesel. Mientras otras especies de algas poseen menos de 1% de hidrocarburos, en la *B. braunii* ellos participan típicamente con 20 – 60% en su composición en materia seca, habiendo relatos de más de un 80%. Esos hidrocarburos son principalmente acumulados fuera de la célula, simplificando su extracción (Tran *et al.*, 2010).

La *B. braunii* vive en agua con baja concentración salina, pero puede adaptarse al agua del mar, pudiendo sobrevivir en concentraciones de 3M NaCl, siendo la concentración óptima de 0.2M NaCl (el agua del mar contiene cerca de 0.6M NaCl). La manipulación de la concentración de sales puede ser una herramienta para cambiar la concentración de los lípidos presentes. Otros factores que influyen el crecimiento de *B. braunii* es la disponibilidad de nitrógeno, fosfatos, luz y pH (Qin, 2005).

La gran ventaja de esa alga es su velocidad de crecimiento. Su tiempo de duplicación de biomasa en la naturaleza es de 72h y de 48h en condiciones de laboratorio (Sheehan *et al.*, 1998). Eso es cerca de 20 veces más lento que las algas de rápido crecimiento. Por tanto, solamente sistemas de producción de bajo costo por área, como lagunas abiertas, pueden ser usados en su cultivo. Sin embargo, en

eses sistemas la *B. braunii* tendría que competir con las otras algas que ocurrirían naturalmente y que crecen bien más rápidamente. Así, la producción comercial de hidrocarburos de algas solamente será viabilizada cuando esa limitación sea resuelta.

10 CONSIDERACIONES ECONÓMICAS Y ENERGÉTICAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES

Además de los costos, un punto absolutamente relevante para la adecuada selección de materia prima y proceso con potencial para producción de biocombustibles es el balance energético, es decir, la relación entre la energía producida y la demanda de energía directa e indirecta para producir tal energía. De hecho, independientemente de la materia prima o proceso utilizado, el principal objetivo del uso del biocombustible es la sustitución de derivados de petróleo, permitiendo disminuir la dependencia por tales recursos fósiles y a mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero (GEE). Sin embargo, la extensión en que un biocombustible puede sustituir un combustible fósil depende esencialmente de la manera por la que él es producido. Como todas las tecnologías de producción involucran (directa o indirectamente) el uso de recursos fósiles, las bondades asociadas al uso de un biocombustible dependen de la economía efectiva de energía no renovable que él proporciona cuando comparado a su equivalente fósil. Para el adecuado cómputo de las energías involucradas en el proceso de producción agroindustrial, deben ser consideradas las emisiones de GEE asociadas a su ciclo de vida, resultantes no solamente de la quema de los combustibles fósiles, por ejemplo por los tractores en las operaciones agrícolas.

De esa forma, las fronteras del sistema a ser analizado pueden cambiar dependiendo del estudio conducido, pero, en general, los análisis de ciclo de vida objetivan determinar los gastos de energía y las emisiones de GEE desde la producción de la materia prima hasta el uso final del combustible. También son considerados los consumos de energía y emisiones asociados a la producción de los insumos y equipos utilizados en la cadena productiva del biocombustible.

Es importante observar que en principio todo el CO₂ liberado en la quema de productos de la biomasa es reciclado a través de la fotosíntesis en el crecimiento de la biomasa en el próximo ciclo productivo, pero la parcela correspondiente a los combustibles fósiles significa un aumento líquido de la cantidad de esos gases en la atmósfera. Recientemente, también se comenzó a cuestionar el efecto del cambio (directo e indirecto) del uso de la tierra para el cultivo de biomasa para la producción de biocombustibles sobre las emisiones de GEE. Dependiendo del tipo de área a ser utilizada para la producción del biocombustible, la perturbación provocada por el cambio del uso del suelo podría liberar para la atmósfera una cantidad de carbono antes “aprisionado” en la vegetación y suelo, suficientemente alta para comprometer sus bondades ambientales. Esa cuestión, sin embargo, todavía es muy polémica, y lo que pasa es que la disponibilidad de datos reales sobre ese efecto, principalmente para el caso del cambio indirecto del uso de la tierra, no es suficiente para adelantar conclusiones. De todos modos, definitivamente, esa es un área que merece atención, y más investigaciones son necesarias para obtener una noción más clara de cuál sea la real parcela de esas emisiones en el ciclo de vida de los biocombustibles.

Diversos estudios ya fueron realizados con la intención de evaluar los impactos energéticos y ambientales de los biocombustibles de primera generación. En el caso de la caña de azúcar, las ventajas ambientales del etanol en Brasil, considerando la sustitución de gasolina y la mitigación de las emisiones de GEE, ya son conocidas hace bastante tiempo, desde la divulgación de los primeros trabajos más detallados sobre el tema (Macedo, 1992). En la última evaluación publicada, fueron analizados los balances de energía y emisiones de GEE para la situación actual y para un escenario para 2020, considerando un abordaje de “la cuna a la puerta de la planta” (Macedo *et al.*, 2008). Es interesante observar que, aunque considerando la mayor mecanización y uso de tecnologías que deben ampliar la demanda energética en un 12% en ese periodo de 15 años, la mayor producción de etanol y principalmente la significativa ampliación de la producción de energía eléctrica, deberá permitir que la agroindustria de la caña de azúcar se mantenga como la más eficiente forma de producir biocombustibles y en proporciones crecientes, bioelectricidad, con expectativas de que la relación de energía (producción/consumo energético) alcance niveles superiores a 11 (Macedo *et al.*, 2008).

Diferentemente del caso del etanol de caña, todavía existe mucha controversia sobre las reales bondades ambientales del uso del etanol de maíz en sustitución a la gasolina. Aunque el procesamiento del maíz para etanol demandar una cantidad de energía significativamente menor que la caña para ser convertida en etanol, en el caso del maíz toda la energía es proveniente de fuentes fósiles. El vapor necesario (10,6 MJ/litro) es producido en calderas a gas natural, y la electricidad (0,4 kWh/litro) es abastecida por la red pública, que es grandemente dependiente de recursos fósiles (Pimentel y Patzek, 2005). En un trabajo comparativo realizado recientemente, diversos estudios fueron analizados, llevando a la conclusión que la relación de energía más representativa para el etanol de maíz en las condiciones americanas sería 1,3, ya considerando los créditos por los co-productos, como el DDGS. Ese valor es casi 15 veces inferior al observado en el caso del etanol de caña (Dai *et al.*, 2006; EBAMM, 2005; IEA, 2004; Macedo *et al.*, 2008 y Nguyen *et al.*, 2007).

Las rutas avanzadas de producción de biocombustibles emplean celulosa y hemicelulosa de las fibras de plantas en vez de sacarosa o amida en la producción de biocombustibles. Naturalmente los procesos son bien más complejos. Cada abordaje de conversión, bioquímica o termoquímica, tiene sus ventajas, por ejemplo, alta selectividad y eficiencia de conversión son ventajas de la conversión bioquímica, mientras la robustez de la tecnología y capacidad de aceptar una amplia variedad de materias primas son ventajas comúnmente presentadas para conversión termoquímica. Para evaluarlas adecuadamente, dos cuestiones deben ser respondidas: (1) ¿Cómo esos procesos pueden ser comparados en relación a los costos y rendimiento, en corto y largo plazo? (2) ¿Cómo esos procesos pueden ser comparados en una perspectiva de impacto ambiental?

Hamelinck e Faaij (2006) hicieron un análisis del potencial y perspectivas de uso a corto y largo plazo (2030) de los biocombustibles avanzados (para metanol, etanol, hidrógeno y diesel sintético). Ellos concluyeron que el metanol y el diesel FT poseen el mejor potencial de corto plazo, con el etanol lignocelulósico aumentando su espacio a mediano plazo y el hidrógeno forneciendo la mejor perspectiva de largo plazo, con tal que ocurran los avances en la tecnología de almacenamiento de hidrógeno.

Algunos trabajos han sido hechos intentando abordar esas importantes cuestiones. Wright y Brown (2007) compararon económicamente la producción de etanol de maíz con la ruta bioquímica de etanol celulósico y la ruta termoquímica de metanol, hidrógeno y diesel Fisher-Tropsch. Ellos concluyeron que, basándose en el estado actual de las tecnologías, ni la ruta bioquímica, tampoco la termoquímica poseen ventajas económicas claras, sin embargo ambas tienen potencial para ser competitivas en relación al etanol de maíz, en caso de que los precios de esa materia prima sigan subiendo.

Más recientemente, Foust *et al.*, (2009), hicieron una rigurosa comparación económica y ambiental entre las rutas termoquímica y bioquímica de producción de etanol, considerando lo que se espera haber avanzado en las tecnologías hasta 2012. En ese trabajo, ellos explican claramente como cada ruta fue analizada y cuales parámetros de costo y ambientales fueron asumidos. Se concluyó que el balance económico general entre los dos procesos es muy similar, pero los costos individuales de cada componente de los procesos son significativamente diferentes. Lo mismo puede ser dicho en una perspectiva ambiental. Sin embargo, cuando elecciones de materia prima y productos son incluidos en el estudio, hay una diferencia considerable entre las dos rutas. Las forrajeras, por un lado, parecen ser satisfactoriamente aplicables en la ruta bioquímica, presentando, por otro lado, desafíos adicionales a la ruta termoquímica. Ya materias primas como madera son justamente el contrario, siendo más fácilmente aplicables a la ruta termoquímica y presentando desafíos adicionales a la bioquímica. Además de eso, una gran diferencia entre las dos rutas se relaciona a la elección de productos. Por ejemplo, para la producción de butanol, la ruta bioquímica tiene mejor desempeño, mientras que para hidrógeno, la termoquímica es más favorable.

Lo que puede concluirse de los estudios arriba descritos y de tantos otros ya hechos es que la elección de la estrategia de producción de biocombustibles avanzados no es una tarea fácil, y diversas decisiones deben ser tomadas (local de producción, materia prima, ruta, producto). Una vez que no hay ventaja económica o ambiental obvia, todos los factores deben ser analizados cuidadosamente, considerándose la realidad local desde donde será hecha la aplicación.

11 BIOCMBUSTIBLES DE SEGUNDA Y TERCERA GENERACIÓN EN AMÉRICA LATINA Y EL CARIBE

11.1 Oportunidades para la región

Uno de los principales motivadores para la producción de biocombustibles de segunda generación en los próximos años será el “Renewable Fuels Standard” (RFS) de los EUA, que determina un consumo mínimo de 45 billones de litros de biocombustibles en aquél país en 2010, llegando a por lo menos 136 billones de litros en 2022, siendo que de esa cantidad final, casi 80 billones de litros por año deben ser destinados a combustibles avanzados.

Ya en la Unión Europea, la Directiva de Energías Renovables (RED) no estableció una cuota específica para los biocombustibles de segunda generación, pero estimula su utilización indirectamente, por el contaje doble de su contribución para los objetivos de mitigación de gases de efecto invernadero (GEE). Además de eso, la directiva determina que la materia prima de los biocombustibles no debe ser cultivada en tierras ambientalmente sensibles, incluyendo áreas protegidas y tierras con alto valor de biodiversidad o de alto estoque de carbono. Ella también aborda cuestiones como la sustentabilidad social y cambio de uso indirecto de la tierra, este último por la promoción de una mayor productividad agrícola y a la utilización de tierras degradadas para la producción de biocombustibles. Una vez que los biocombustibles de segunda generación tienen potencial de mitigación de GEE significativamente mayor que muchos biocombustibles de primera generación, esas formas de sustentabilidad en la RED deberán promover su producción.

En ese escenario, una vez que América Latina y el Caribe (ALC) ya poseen significativa participación en el fornecimiento de biocombustibles tradicionales y de materias primas (aceites y azúcares) para su producción, se puede esperar fuertes impactos positivos en términos de comercio internacional en esta región si consideramos el potencial de las tecnologías de segunda generación. Arias *et al.*, (2009) indicaron que, utilizando solamente los residuos agrícolas y forestales actualmente producidos en los países latinoamericanos, se podría generar 37 millones de m³ de etanol por año, equivalente a 49% (en términos volumétricos) de la demanda de gasolina para la región. Es que, si los residuos adicionales obtenidos por manejos forestales y agrícolas adecuados sean considerados, se podría obtener 89 millones de m³ de etanol. Sumándose los dos potenciales, residuos agrícolas y forestales podrían fornecer 166% en volumen de la gasolina actualmente consumida, siempre que las tecnologías de segunda generación estén disponibles y económicamente viables.

Según el Departamento de Energía de los Estados Unidos (US DOE), en 2020, 37,9 billones de litros de biocombustibles serán comercializados globalmente, de estos, cerca de un 80% serán producidos en América Latina. La Unión Europea y los Estados Unidos representan la mayor parte de las importaciones de biocombustibles, siendo que será necesaria una importación de 15,1 billones de

litros en 2020 solamente para cumplir el mandato RFS (US DOE 2008). De hecho, tanto Estados Unidos como la Unión Europea dependerán cada vez más de las importaciones de biocombustibles para cumplir sus mandatos de mezcla, lo que abre gran oportunidad para a ALC. Según Kline *et al.*, (2008), entre los países con gran potencial para esa finalidad están Brasil, Argentina, Colombia, México y los participantes de la Iniciativa de la Cuenca del Caribe (*Caribbean Basin Initiative – CBI*).

Sin embargo, EUA y Unión Europea adoptaron medidas para proteger sus mercados domésticos, como tarifas sobre las importaciones y modelos de calidad relacionados a la producción y características de los biocombustibles. Por otro lado, diversos países tienen oportunidades de comercio preferencial. Por ejemplo, el Sistema General de Preferencias (*Generalized System of Preferences – GSP*) permite acceso al mercado de la UE de biocombustibles libres de impuestos. De la ALC, todo el Caribe, Guatemala, Perú, Bolivia, Ecuador, Nicaragua y Panamá están incluidos en el GSP. En los Estados Unidos, la importación de biocombustibles es más estricta, pero los países de la CBI pueden exportar etanol sin pagar impuestos al mercado de los EUA hasta un determinado volumen, que fue fijado en un máximo de 1,7 billones de litros en 2008 (ACE, 2009).

Así, con esos acuerdos comerciales preferenciales, para diversos países de ALC, el acceso al mercado de la UE y EUA para biocombustibles no es la mayor barrera. De hecho la contribución al comercio global de biocombustibles de la mayor parte de los países de la región se mantuvo relativamente pequeña debido a los desafíos tecnológicos e institucionales relacionados a la producción de esos bienes (Pistonesi *et al.*, 2008). Lo que pasa es que nuevas tecnologías energéticas muchas veces dependen de medidas de apoyo para promocionar la investigación y el desarrollo (P&D) y de demostración en gran escala y posterior implementación en el mercado. Eso es particularmente verdad para las tecnologías de biocombustibles de segunda generación. Su desarrollo y producción requiere financiamientos (públicos) de gran porte, siendo esa una de las razones por las que solamente unos pocos proyectos de biocombustibles de segunda generación fueron criados fuera de la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE).

Una opción posible para atraer la inversión extranjera es el Mecanismo de Desarrollo Limpio (MDL) del Protocolo de Kyoto. Él permite que países inviertan en proyectos de reducción de emisiones en otros sitios con la finalidad de cumplir con sus propias metas de reducción de emisiones. El cambio de combustibles fósiles para biocombustibles es una de las tecnologías elegibles en el ámbito del MDL. Por tanto, biocombustibles de segunda generación que substituyan los combustibles fósiles podrían ser promocionados a través del sistema. Sin embargo, hasta el momento, ningún proyecto de biocombustible fue creado en el ámbito del MDL (UNFCC, 2009). La falta de metodología estandarizada para evaluación del ciclo de vida (ACV), la no elegibilidad de biocombustibles exportados para países del Anexo A y la existencia de proyectos menos intensivos en capital (que generan más créditos de carbono por

dólar invertido) son consideradas las principales barreras para la inversión en biocombustibles de segunda generación en el ámbito del MDL (Eisentraut, 2010).

La producción y comercio de materias primas para biocombustibles de segunda generación podría ser otra opción para aquellos países de ALC con alta disponibilidad de tierra. Los menores riesgos financieros y menor necesidad de mano de obra altamente calificada hacen la producción de materias primas de biomasa mucho más viable en relación a la producción de biocombustibles (Essent, 2008). Así, la producción de materia prima tiene un potencial considerable para preparar los países para producir biocombustibles en caso de que los proyectos sean desarrollados juntamente con la instalación de infraestructura y desarrollo de los sistemas de producción de la materia prima. Después que los biocombustibles de segunda generación se hagan comercialmente viables, una industria nacional podría ser construida sobre una infra-estructura existente, reduciendo significativamente los costos de inversión global. Sin embargo, ese tipo de inversión puede generar diversos problemas como la competencia por tierras fértiles, los derechos de posesión de la tierra y la exclusión de los pequeños agricultores. Además de eso, los aspectos ambientales como el aumento de la utilización del agua y pesticidas, son cuestiones críticas. Adicionalmente, la posibilidad de comercio de materias primas y los beneficios para los países exportadores irá depender de los costos de materia prima y de la situación del mercado global. Algunas materias primas potenciales (por ejemplo, paja, cáscara de arroz) no son adecuadas para el comercio de larga distancia porque su densidad de energía (GJ potencial/m³) es muy baja para permitir el transporte económicamente competitivo. Por tanto, las oportunidades y los riesgos de esos tipos de proyectos tienen de ser evaluados cuidadosamente para garantizar que las economías locales puedan salirse beneficiadas y que el desarrollo rural sea promocionado (Eisentraut, 2010).

11.2 Investigación y desarrollo en biocombustibles avanzados en ALC

Una consecuencia de las tecnologías de biocombustibles avanzados estar siendo casi que exclusivamente desarrolladas por países de la OECD, es que ellas han sido proyectadas utilizando una lógica de economía de escala, intensivas en capital y con bajo uso de mano de obra. Así, el desarrollo de tecnologías de conversión adaptadas para reducir intensidad de capital y aumentar la intensidad de trabajo será importante para proporcionar mayores oportunidades de empleo y reducción de la sensibilidad del costo del producto en ALC. Eso involucraría la alteración de los productos biotecnológicos desarrollados en otros países o la adopción de diferentes tipos de producción de biomasa y/o sistemas de bioconversión (BIOTOP, 2010). Por tanto, en caso de que los países de ALC quieran beneficiarse económicamente de la producción y comercio de biocombustibles avanzados, ellos necesitarán al menos invertir en P&D incremental, para adaptación de las tecnologías actuales a su realidad. Otras necesidades y oportunidades de investigación para el desarrollo y utilización de biocombustibles avanzados en la región incluyen (Schober *et al.*, 2010):

- ✓ **Materias primas**: el bagazo y la paja de la caña de azúcar han sido identificados como los mejores ejemplos de materias primas adaptadas para la producción de biocombustibles de segunda generación en América Latina y el Caribe. Pero otros substratos promisorios bien adaptados a las condiciones locales de los países de la región, como biomasa residual de cultivos tropicales, sorgo forrajero y biomasa leñosa, ofrecen posibilidades atrayentes como materias primas en la producción de etanol. La elección de la materia prima dependerá de las condiciones climáticas y edafoclimáticas específicas de cada país. Sin embargo, los esfuerzos para evaluar y desarrollar esos nuevos materiales están todavía en una etapa relativamente inicial de desarrollo, reflejando enormes oportunidades para el progreso. La investigación es, por tanto, necesaria para identificar y evaluar la adecuación del uso de residuos agrícolas actualmente existentes, o de cultivos energéticas dedicadas a la producción de etanol.

Otros insumos de fundamental importancia, considerándose la producción de etanol de celulosa son los microorganismos y enzimas. Una vez que los países de América Latina y el Caribe tienen la ventaja de la gran cantidad de ambientes ricos en biodiversidad, trabajos en prospección y selección de microorganismos para la producción de enzimas hidrolíticas de la pared celular y para fermentación alcohólica de pentosas y hexosas podrían ser explorados.

- ✓ **Desarrollo de procesos y productos sustitutos de petróleo a partir de la biomasa**: la sustitución de materiales petroquímicos por productos renovables debe ser estudiada. El factor clave para el desarrollo del mercado de alcoholquímica es el precio relativo de la biomasa y del etanol de celulosa en relación al etanol petroquímico, una vez que las tecnologías básicas para la conversión son bien conocidos. El bioetileno, por ejemplo, puede ofrecer algunas ventajas en relación al etileno convencional en cuanto al uso de combustibles fósiles y las emisiones asociadas, y puede ampliar las alternativas para la comercialización de los productos de la biomasa. Las investigaciones deben centrarse sobre las alternativas para reducción de costos para los actuales productos y procesos de base biológica.
- ✓ **Cultivo, cosecha y procesamiento de algas para producción de biocombustibles**: la mayoría de los países de ACL están ubicados en regiones con radiación solar suficiente para el cultivo de microalgas. Aunque esas tecnologías tengan un gran potencial, todavía no se ha probado ser económicamente viables, abriendo espacio para mayor desarrollo.

No hay dudas de que América Latina y el Caribe pueden establecerse como importantes productores de biocombustibles avanzados en el contexto mundial. Para eso, sin embargo, será necesario un estímulo a la incorporación de procesos innovadores y al desarrollo tecnológico adecuado y adaptado a las características de la región. En ese sentido, es fundamental la existencia de instituciones públicas y privadas direccionadas para la agregación de conocimiento a la cadena productiva de los biocombustibles, especialmente de los avanzados. Naturalmente, ya existen

varios trabajos en ejecución dentro de la región, y a continuación algunos de ellos serán discutidos.

11.2.1 Biocombustibles rutas termoquímicas y bioquímicas

Argentina

En la iniciativa privada, la minería Cruz del Norte SA en Calmancito está operando desde 1999 una planta de pirólisis de biomasa, aceite residual y plásticos para producción de bio-aceite. La empresa también posee cuatro gasificadores de madera, que fornecen energía térmica para los otros equipos (Rutz *et al.*, 2009). También la Empresa Dynamotive Latinoamericana SA, con sede en Buenos Aires es una subsidiaria de la *Dynamotive Energy Systems Corporation* y anunció en 2007 la instalación de plantas en la provincia de Corrientes para la producción de bio-aceite a partir de residuos forestales por tecnología de pirólisis rápida (Dynamotive, 2007).

El Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) ha desarrollado diversos proyectos en biocombustibles de primera y segunda generación. Considerando estos últimos, se destacan iniciativas relacionadas al aprovechamiento integral de la biomasa, prospección de la biodiversidad microbológica para producción de enzimas y desarrollo de estrategias en biología avanzada para modificación genética de plantas y microorganismos (INTA, 2010).

El PROIMI (Planta Piloto de Procesos Industriales Microbiológicos), es un instituto de investigación y desarrollo, que trabaja con la utilización de microorganismos en procesos industriales, incluso para la producción de enzimas hidrolíticas y producción de etanol (PROIMI, 2010).

Brasil

Entre las empresas privadas, la Dedini, en el Estado de São Paulo, inició en 1987 el desarrollo de una tecnología de hidrólisis del bagazo de caña de azúcar, llamada DRH (Dedini Hidrólisis Rápida), en sociedad con Copersucar (actualmente el Centro de Tecnología Cañaveral – CTC), con financiamiento del Banco Mundial. Después de las primeras pruebas, Dedini instaló una planta piloto de 100 L/día y, en seguida, operó el proceso en escala de demostración (Dedini, 2007). CENPES, Centro de Investigaciones de Petrobras, en cooperación con la Universidad de Rio de Janeiro desarrolló y patentó un proceso de producción de etanol a partir del bagazo de caña. Está en operación una planta piloto y Petrobras planea construir una planta en escala semi-industrial en los próximos años (Petrobras, 2010).

Ya en la ruta termoquímica, Bioware es una empresa de base tecnológica que usa el proceso de pirólisis rápida para obtener bio-aceite, carbón vegetal, combustibles y otros materiales renovables (Bioware, 2010).

La empresa norte-americana Amyris desarrolló una tecnología para producir un combustible renovable similar al diesel de origen fósil. El proceso utiliza el caldo de la caña y usa microorganismos modificados por biología sintética. La empresa hizo del Brasil su plataforma de operaciones, siendo que la Usina São Martinho, en el

estado de São Paulo deberá iniciar su producción de diesel de caña en 2011 (Amyris, 2010).

En el área de investigación, el Programa de Investigación en Bioenergía (BIOEN), de la Fundación de Amparo a la Investigación del Estado de São Paulo (FAPESP), objetiva estimular y articular actividades de investigación y desarrollo utilizando laboratorios académicos e industriales para promocionar el avance del conocimiento y su aplicación en áreas relacionadas a la producción de bioenergía en Brasil. BIOEN incluye cerca de cincuenta proyectos liderados por universidades e instituciones de investigación del estado de São Paulo, con socios de todo el país y exterior en las divisiones de: biomasa para bioenergía (con énfasis en caña de azúcar); procesos de fabricación de biocombustibles; biorefinerías y alcoholquímica; aplicaciones del etanol para motores automotrices: motores de combustión interna y células-combustible; e investigación sobre impactos socio-económicos, ambientales y uso de la tierra (BIOEN – FAPESP, 2010).

Otra gran red de investigación en el país es el Proyecto Bioetanol (producción de bioetanol a través de hidrólisis enzimática de biomasa de caña de azúcar), que reúne cerca de 150 investigadores de 14 universidades brasileñas, además de otros centros de investigación nacionales y extranjeros. El proyecto fue iniciado en 2006 y financiado por FINEP (Financiadora de Estudios y Proyectos) a través del Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCT) y tiene como meta viabilizar una tecnología para la conversión de la celulosa del bagazo y de la paja de la caña al combustible etanol (Simões, 2007).

En los últimos años, también fueron creados institutos públicos de investigación, como el Laboratorio Nacional de Ciencia y Tecnología del Bioetanol – CTBE y Embrapa Agroenergía. El primero, cuya misión es “contribuir para el liderazgo brasileño en el sector de fuentes renovables de energía y de insumos para la industria química, en especial, el desarrollo de la cadena productiva del bioetanol de caña de azúcar, por medio de investigación, desarrollo e innovación en la frontera del conocimiento”, actúa en investigaciones direccionadas a la producción de etanol de 1^a y 2^a generación a partir de la caña de azúcar, contando incluso con planta piloto (CTBE, 2010). El segundo, Embrapa Agroenergía, es una de las Unidades de Investigación de la Empresa Brasileña de Investigación Agropecuaria (EMBRAPA) y su misión es “viabilizar soluciones tecnológicas innovadoras para el desarrollo sustentable y equitativo del negocio de la agroenergía en Brasil, por medio de la generación, adaptación y transferencia de conocimientos y tecnologías, en beneficio de la sociedad brasileña”. Actúa tanto en las rutas termoquímicas como bioquímicas con diferentes materias primas (bagazo de caña, cultivos dedicados, residuos forestales) y contará con una planta piloto en sus instalaciones a ser inauguradas aún en 2010 (Embrapa Agroenergía, 2010).

Chile

En 2008, el gobierno de Chile, a través del Programa Innova Chile de la Corporación de Fomento de la Producción – CORFO, realizó una convocatoria denominada “Concurso Nacional de Consorcios Tecnológicos Empresariales de Investigación en Biocombustibles a partir de Material Lignocelulósico”, donde fueron seleccionados dos proyectos: Biocomsa y Bioenercel. El primero, presentado por Enap Biorefinería, en conjunto con el Consorcio Maderero y la Universidad de Chile, está desarrollando un conjunto de 8 proyectos que, de manera integrada, propone buscar soluciones técnicas y científicas para la producción de biocombustibles de biomasa en las rutas termoquímicas y bioquímicas. El segundo, Bioenercel, formado por las empresas CMPC Celulosa S.A., Masisa S.A. y Celulosa Arauco y Constitución S.A., juntamente con la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Fundación Chile y la Universidad de Concepción tiene como objetivo el establecimiento de una industria de etanol de segunda generación en Chile, utilizando madera o residuos forestales. Una parte significativa del esfuerzo en ese proyecto está direccionada en un programa de formación apoyado por la cooperación internacional con instituciones de investigación en Brasil, España, Finlandia, Canadá y EUA (Corfo, 2008).

En la ruta termoquímica la Empresa de Servicios Tecnológicos (EST) tiene como objetivo el desarrollo y aplicación práctica de productos innovadores, procesos y tecnologías en el área de la biomasa. Algunos ejemplos de investigaciones hechas son la caracterización de materias primas, la producción de bio-aceite a partir de biomasa forestal a través de la pirólisis, gestión energética y sustentabilidad (Rutz *et al.*, 2009).

México

Una importante iniciativa es el proyecto de investigación Babethanol, financiado por el FPO7 (*Seventh Framework Programme*), que cuenta con la participación de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), el Centro Mario Molina, el Consejo Regulador del Tequila A.C. y PROCAZUCAR, juntamente con instituciones de otros países latino-americanos y europeos. El proyecto propone estudiar nuevas materias primas para la producción de etanol como combustible, por ejemplo, el bagazo de agave azul, obtenido después de la extracción de los azúcares para la producción de tequila, que es producida en grandes cantidades en México (Babethanol, 2010).

En la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), en un proyecto integrando diversos grupos de investigación, también se está buscando el desarrollo de la ruta bioquímica para producción de etanol de 2^a generación (UAM, 2010). Ya en el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) están siendo realizados estudios relacionados a la tecnología del hidrógeno, incluyendo su producción y uso en células de combustibles, así como también en el desarrollo de células de combustibles enzimáticas y microbianas (CICY, 2010).

Otros países

Ejemplos de investigaciones ejecutadas en **Colombia** son los trabajos desarrollados por la Universidad de los Andes en la ruta bioquímica para producción de etanol en la torta después de la extracción del aceite de la palma aceitera y, en la ruta termoquímica en pirólisis de residuos sólidos domésticos (Gonzalez *et al.*, 2008).

En **Costa Rica** el Instituto Nacional de Biodiversidad (INBIO, 2006) ha desarrollado trabajos en la prospección de microorganismos y enzimas para la producción de etanol de lignocelulosa y la Universidad de Costa Rica participa del proyecto Babethanol ya citado en las iniciativas del México.

En **Cuba** hay iniciativas como las del Instituto Cubano de Caña de Azúcar (ICIDCA), relacionadas al desarrollo de estrategias para el aprovechamiento del bagazo de caña de azúcar, así como también de otros productos y procesos basados en la sacarosa, con énfasis en la biorefinería (ICIDCA, 2010).

Ecuador también está iniciando proyectos en etanol de celulosa involucrando Centros de Investigación y Universidades de todo el país. El Centro de Biología Molecular y Celular (CBCM) de la Universidad Técnica Particular de Loja (UTPL) está involucrado en un proyecto para hidrólisis enzimática de residuos de los cultivos de banano. La Universidad de Cuenca está concentrándose en la producción de etanol a partir de residuos de papel (Proyecto CELULOL) y la Pontificia Universidad Católica del Ecuador se compromete en un proyecto llamado RESETA (Recursos Sustentables en Etanol), que objetiva estudiar la conversión biológica de varios materiales lignocelulósicos en etanol (Ballesteros & Manzanares, 2009).

11.2.2 Biocombustibles de algas

La mayoría de los países de América Latina y el Caribe están ubicados en regiones con alta radiación solar, además de poseer grandes costas, teniendo, de esa manera, condiciones favorables para la producción de algas. Percibiendo ese potencial, países de la región han invertido en la investigación y desarrollo (P&D), como se muestra a continuación:

Argentina

La empresa Oil Fox en conjunto con las Universidades de Buenos Aires e Patagonia y la empresa de Biocombustibles de Chubut han trabajado en el desarrollo del cultivo de algas para la producción de biodiesel en la región de la Patagonia argentina. Se invirtieron 19 millones de dólares en ese proyecto y la propuesta es de obtener cerca de 240 mil toneladas de aceite por año (Oil Fox, 2010; UBA, 2007).

También en la Patagonia, la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, sede Trelew, está desarrollando un proyecto de selección y cultivo de especies de microalgas con alto grado de lípidos (UNPATA, 2010)

Ya en la provincia de Mendoza, un equipo multidisciplinar de investigadores de la Universidad Nacional de Cuyo está trabajando en el desarrollo de sistemas de cultivo de microalgas, en la extracción de su aceite para producción de biodiesel,

además de estudiar la utilización de la pasta de algas después de la extracción del aceite en la alimentación animal. Recientemente, el proyecto recibió un financiamiento por la empresa norte americana Doral Management LLC (UNCUYO, 2010).

Brasil

En el país todavía hay pocas inversiones en el sector privado y uno de los pocos exponentes es la Algae Biotecnología Ltda., una empresa “start-up” de biotecnología que hace tres años investiga sistemas de producción de microalgas en laboratorio. La empresa pretende lanzar comercialmente en Brasil, dentro de 5 años, un biocombustible con base en microalgas, destinado al mercado de aviación. El proyecto piloto está siendo preparado para iniciarse en 2013 (Algae Biotecnología, 2010).

En cuanto a proyectos de investigación existen diversas iniciativas en todo el país. En la región sur, en la Universidad Federal del Rio Grande (FURG), está siendo desarrollado un proyecto de evaluación de costos y productividad de dos sistemas de cultivo masivo de microalgas (especie *Nannochloropsis oculata*) para la producción de biodiesel, y otro proyecto, en sociedad con la Universidad Estadual de Campinas (UNICAMP), el Centro de Tecnología Cañaverl (CTC), la Universidad de Passo Fundo (UPF) y la Fundación Zeri Brasil, con énfasis en aprovechamiento de la biomasa de microalgas para la extracción de biocompuestos (CNPq, 2008). Investigadores de la FURG, además de la Universidad Federal de Santa Catarina, también están trabajando en cooperación con la Petrobras para aislamiento de microalgas que viven en las aguas salinizadas del litoral del Estado del Rio Grande del Norte y en las aguas provenientes de la producción de petróleo del Polo Industrial de Guamaré en aquél Estado, para la producción de biodiesel.

En la Universidad Federal del Paraná, en la Facultad de Ingeniería Mecánica, hay un proyecto para desarrollo y optimización de fotobioreactores compactos para acuicultura de microalgas para la producción de biodiesel. Ya en la Facultad de Ingeniería Química está siendo hecho el aislamiento, selección y mejoramiento de microalgas productoras de bio-aceites en efluentes agroindustriales (vinaza y manipueira) (CNPq, 2008).

En la región sureste, la Universidad Federal Fluminense está desarrollando un proyecto para implantación de una colección nacional de referencia en cultivo de microalgas y de sistemas para la producción de biomasa para generación de biocombustibles. El proyecto tiene como objetivo implantar una colección nacional de cultivo de microalgas para atender demandas de todo el país y un laboratorio de referencia de cultivo de microalgas con actividades direccionadas para el desarrollo de procesos biotecnológicos innovadores de producción de biomasa de microalgas en cultivos ultra-densos para conversión en biodiesel (CNPq, 2010).

En el noreste de Brasil, la Universidad Federal de Bahia está estudiando el uso de fotobioreactores cerrados en escala piloto para producción de biomasa de algas, así

como también el desarrollo de procesos para extracción del aceite de las microalgas producidas, para producción de biodiesel y aprovechamiento de los residuos de biomasa (CNPq, 2008). También en la región, en 2009 fue formado el grupo Biofalsa, coordinado por la Universidad Federal del Ceará, con el objetivo de investigar la distribución de algas en el litoral cearense; el cultivo, fisiología y taxonomía de algas para producción de biodiesel y gasificación (CNPq, 2009).

Chile

En Chile ha estado ocurriendo grandes inversiones públicas y privadas en investigaciones e implementación de procesos productivos de obtención de biocombustibles de algas, de forma que existen diversos proyectos en desarrollo sobre el tema.

En el proyecto “Optimización y mejoramiento biotecnológico de las condiciones de cultivo de la microalga verde *Botryococcus braunii* para obtención de biocarburantes”, ejecutado por la Universidad de Antofagasta, se pretende optimizar las condiciones de cultivo de esa especie de microalga para alcanzar máxima producción de biomasa (FONDEF, 2009). Esa Universidad también es líder del Consorcio Desert Bioenergy S.A., del cual participaron aún la Universidad de la Frontera, las empresas Electroandina S.A., Prodalmar Ltda., Molinera Gorbea Ltda., Copec S.A. y el Centro de Investigación Científica y Tecnológica para la Minería (CICITEM). El proyecto tiene como objetivo originar innovación tecnológica para la elaboración de biodiesel y otros bioproductos de interés económico (Rivas, 2010).

En otro proyecto, ejecutado por la Universidad de Tarapacá y por la Corporación Educacional La Araucana, se está buscando desarrollar el proceso de extracción del aceite de las microalgas utilizando CO₂ supercrítico y la producción de etanol a partir de microalgas (FONDEF, 2009).

El consorcio Algafuels está formado por la Empresa Eléctrica del Norte Grande, Copec, Bioscany y Pontificia Universidad Católica del Chile, además de la Universidad de Concepción como socia en el desarrollo tecnológico. Dentro de su programa de trabajo contempla la implementación de programas de Investigación, Desarrollo e Innovación (PD&I) de formación de capacidades en recursos humanos e infraestructura, además de transferencia tecnológica. Hay proyectos siendo desarrollados de caracterización de algas para producción de biocombustibles, producción de biomasa de algas en planta piloto, optimización de la producción de biodiesel de microalgas y búsqueda de compuestos bioactivos de alto valor agregado (Ilharreborde, 2010).

Un tercer consorcio formado por Bal Chile, Enap, I-Mar, Universidad de Los Lagos y Bio Architecture Lab. es el BAL Biofuels S.A. Su objetivo es desarrollar programas a partir de la microalga *Macrocystis pyrifera* como materia prima en procesos

fermentativos para obtención de biocombustibles y productos químicos (Buschmann, 2010).

México

BioFields es un grupo empresarial mexicano dedicado al desarrollo de Proyectos de Energía Renovable, energía solar, eólica y producción de etanol a partir de algas. Para eso, está siendo utilizada la tecnología “Direct to Ethanol™” para iniciar en la Central Termoeléctrica de Puerto Libertad la construcción de una planta piloto, en cooperación con la Comisión Federal de Electricidad y con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT). La tecnología “Direct to Ethanol™” consiste en la producción, en sistema cerrado, de algas verde-azuladas híbridas y posterior síntesis de etanol (Biofields, 2010).

Ya el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), reconociendo la importancia de los biocombustibles renovables, tiene un proyecto en desarrollo para evaluación de materias primas alternativas en la producción de biodiesel, incluso microalgas. En una primera etapa fueron identificadas como especies-objetivo *Clorella prototecoides* e *Hybotriococcus braunii*, y se evaluó diferentes medios de cultivo para su crecimiento y conservación (IMP, 2009).

También el Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste (CIBNOR) tiene un proyecto en desarrollo de evaluación de microalgas nativas para la obtención de biocombustibles (CIBNOR, 2010).

El Instituto Politécnico Nacional (IPN), en un proyecto multidisciplinar, está desarrollando biocombustibles de microalgas. En la primera etapa fueron seleccionadas algas de sistemas de agua dulce, salobre y salina de diferentes estuarios mexicanos. En el momento, están siendo evaluadas condiciones de cultivo para incremento de la biomasa, producción de azúcares e/o lípidos (IPN, 2010).

Colombia

Igual que Petrobras en Brasil e IMP en México, Ecopetrol en Colombia ha invertido en la diversificación energética, incluso en el desarrollo de tecnologías que permitan obtener biodiesel de algas. En un primero momento, el Instituto Colombiano de Petróleos (IPC), que es el Centro de Investigación de la Ecopetrol, reunió una colección de especies de algas y las clasificó en cuanto al contenido de aceite. En una segunda etapa, en ejecución, está siendo optimizado su cultivo y se espera llegar a un proceso piloto para la extracción del aceite (Ecopetrol, 2009).

En la Universidad del Valle en Cali, está en ejecución un proyecto con objetivo de desarrollar tecnología para la producción de biodiesel a partir de microalgas de la Costa del Pacífico. Los principales componentes del proyecto son identificación de microalgas con gran capacidad de producción de biomasa y aceite; desarrollo de sistemas cerrados de producción de algas, optimización de la extracción del aceite, del refinado y de la transesterificación y la evaluación de la viabilidad económica del proceso desarrollado (Estrada *et al.*, 2010).

Costa Rica

En las Escuelas de Biología y Química del Instituto Tecnológico está siendo estudiado el proceso de producción de biodiesel de algas, incluso de alternativas para aprovechamiento de la pasta de algas después de la extracción del aceite (Guerrero, 2009).

Otra iniciativa del país es de la empresa Energías Biodegradables. En su trabajo seleccionaron cepas de algas con alta concentración de aceite con calidad para la producción de biodiesel, establecieron las condiciones mínimas para su cultivo en laboratorio e hicieron cambios de escala para hasta 180 L (reactor cerrado). Como una segunda etapa del experimento trabajarán con la extracción del aceite y su transesterificación para la producción de biodiesel (Energías Biodegradables, 2010).

Otros Países

En **Perú**, el Instituto del Mar inició en 2008 un proyecto de selección de microalgas con potencial para la producción de biocombustibles (IMARPE, 2008).

En **Guatemala**, equipos de la Universidad Galileo y de la Universidad del Valle también están evaluando el potencial energético de microalgas para la producción de aceite. En el proyecto también está previsto el desarrollo de procesos para extracción del aceite y su conversión en biodiesel, en escala de laboratorio y planta piloto (GVEP International, 2009).

Ya en **Cuba**, en el Centro Provincial de Higiene y Epidemiología en Cienfuegos, la énfasis está siendo dada al uso del alga marina *Ulva latuca* para obtención de bio-gas. Para eso, fue proyectado un sistema de digestión y laboratorio y, en esa escala, se logró un rendimiento en bio-gas de 0,17 m³/kg, con un 65,3% de metano (Reboilido, 2010).

12 CONSIDERACIONES FINALES

En el mundo, el mercado es creciente para energía, alimentos, materiales y productos intermediarios o manufacturados. El petróleo siempre ha dado una respuesta efectiva para esa demanda en lo que se refiere a la energía, combustibles y materiales, abasteciendo la sociedad, en escala y con precios atractivos, hasta los días actuales. Sin embargo, esa realidad está cambiando, una vez que el petróleo es un recurso finito; la calidad de la mayor parte de las nuevas reservas ha decaído y su acceso está cada vez más difícil y por tanto más caro. Además de eso, el uso de energía derivada de petróleo está fuertemente asociado a la deterioración ambiental, cambio climático y emisión de gases de efecto invernadero. Así, es posible decir que garantizar un suministro seguro de energía a precios estables y moderados ha sido una de las prioridades de la agenda internacional

La biomasa, que ya es fuente de alimentos, tiene potencial para establecerse como fuente de combustibles, energía y materiales renovables, pudiendo substituir gran parte de los productos de origen fósil y ofrecer otros productos innovadores como colorantes, fibras, suplementos alimentares e fármacos. Los biocombustibles producidos a partir de biomasa son fuentes sustentables de energía con gran potencial para un balance de carbono favorable, con inúmeras ventajas comparativas a los biocombustibles tradicionales. Ellos pueden ser producidos termoquímicamente por procesos como pirólisis y gasificación o bioquímicamente por fermentación microbiana y pueden ser implementados gradualmente en substitución a los combustibles fósiles por mezcla, por ejemplo. A cada proceso están relacionadas varias tecnologías, siendo que cada una de ellas tiene sus características específicas y producen de acuerdo a las condiciones operacionales. Para cada materia prima y dependiendo de sus propiedades, existen tecnologías asociadas y con determinadas eficiencias, rendimientos, ventajas y desventajas. Así, para optarse por uno u otro proceso, esos parámetros deben ser conocidos.

Considerándose las rutas termoquímicas, las tecnologías de gasificación y pirólisis, así como también la mayor parte de los procesos de reformulación del gas de síntesis, que ya son dominados hace muchos años y ampliamente utilizados por la industria petroquímica, las dificultades están relacionadas a la utilización de la biomasa como materia prima, en lugar de carbón mineral o gas natural. Una vez que materiales lignocelulósicos son mucho más heterogéneos, los procesos se vuelven más complejos, y la composición de gas de síntesis o de bio-aceite también lo es, dificultando el control de los procesos posteriores. Además de eso, la lógica de la economía de escala practicada por la industria petroquímica no funciona de la misma manera al utilizarse biomasa como materia-prima, ya que esta está mucho más dispersa.

En el caso de biocombustibles producidos por microorganismos, todavía hay bastante por avanzar en los procesos de pre-tratamiento, fermentación y extracción de los productos. La biotecnología podrá contribuir decisivamente en ese esfuerzo,

tanto en el desarrollo de plantas más adecuadas a los bioprocesos como en el desarrollo de microorganismos. Ese se constituye un amplio campo de investigación y para la industria, que podrá generar una nueva generación de biocombustibles que poseen un mercado inmenso y consecuentemente con alto potencial de ganancia.

Las algas, por la alta productividad por área al año y por no competir con cultivos alimentares, ya que pueden ser cultivadas en áreas marginales, son también consideradas materias primas más deseables que las fuentes tradicionales. Aunque la producción de microalgas sea una industria establecida con procesos ya maduros, los productos actualmente comercializados son de alto valor agregado, con aplicación en las industrias de alimentos y farmacéuticas. Sin embargo, cuando se habla en producción de biocombustibles, hay la necesidad de una escala mucho mayor de lo que la actualmente utilizada, con costos bien menores. Además de eso, el factor energético se hace especialmente importante en esa ecuación, impidiendo que procesos altamente demandantes de combustibles fósiles o energía eléctrica sean aplicados. Por tanto, con esa nueva aplicación de las microalgas, nuevos paradigmas fueron creados y es necesario que la industria se adapte en ese panorama.

Seguramente existen muchos desafíos a ser superados para la implementación de los biocombustibles avanzados. Sin embargo, se cree que los beneficios serán equivalentes, una vez que ellos ofrecen la perspectiva concreta de la construcción de una nueva realidad energética más sustentable, así como también de deseables transformaciones sociales y económicas en los países de la región e en el mundo.

ALGAE BIOTECNOLOGIA LTDA. **ALGAE - Tecnologia de produção de microalgas para energias renováveis**. 2010. Disponible en: <http://www.algae.com.br/>

ALVIRA, P., et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology** 1101 (13): 4851-4861, 2009

AMYRIS **Amyris Brasil** 2010. Disponible en: <http://www.amyris.com/en/about-amyris/amyris-brasil>

ATALLA, R.H.; ISOGAI, A. Recent Developments in Spectroscopic and Chemical Characterization of Cellulose. In: Dumitriu, S. **Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility**. Second Edition. Marcel Decker. 123-157. 1998.

BABETHANOL **New feedstock and innovative transformation process for a more sustainable development and production of lignocellulosic ethanol**. 2010. Disponible en: <http://babethanol.com/>

BALAT, M; BALAT, M.; KIRTAY,E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems **Energy Conversion and Management** 50(12): 3158-3168, 2009

BALAT, M., BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bioethanol fuel. **Applied Energy** 86: 2273–2282, 2009.

BALLESTEROS, M; MANZANARES, P. **Improved Bioethanol Production Technologies**. **BioTop Project No: FP7-213320**. 2009. Disponible en: http://www.top-biofuel.org/images/stories/pr-reports-website/ANNEX-1-8_WP3_D3-1_Task-3-1_Bioethanol.pdf

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO. ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES) e CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. (CGEE) **Etanol de cana de açúcar – Agroenergia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro : BNDES, 2008. 316 p. Disponible en:

<http://www.etanoldecana.org/pt/download/etanol.pdf> (em português);
<http://www.etanoldecana.org/es/download/etanol.pdf> (em espanhol);
<http://www.etanoldecana.org/en/download/etanol.pdf> (em inglês);
<http://www.etanoldecana.org/fr/download/etanol.pdf> (em francês).

BENEMANN, JR **Microalgae Biofuels: A Brief Introduction** 2009. Disponible en:

<http://www.genifuel.com/text/20090723%20Algal%20Biofuels-Introduction%20by%20John%20Benemann.pdf>

BEST, M., BROWN, A., CLARK, P., HOLLIS, D., MIDDLETON, D., ROONEY, G., THOMSON, D.; WILSON, C, **Small-scale Wind Energy – Technical report** (A report by the Met Office to accompany the Carbon Trust report ‘Small-scale Wind Energy - Policy insights and practical guidance’), London: Carbon Trust. 2008. Disponible en:

<http://www.carbontrust.co.uk/technology/technologyaccelerator/small-wind>

BIOEN – FAPESP **Brazilian Research on Bioenergy**. 2010. São Paulo: FAPESP. Disponible en:

http://www.fapesp.br/publicacoes/pasta_bioen_jun2010.pdf

BIOFIELDS. **Biocombustibles de tercera generación**. 2010. Disponible en:

http://www.biofields.com/index.php?option=com_pages&view=technology&cid=49&lang=es

BIOFUELS PLATFORM **Production of biodiesel in the EU**. 2009 Disponible en:

<http://www.platforme-biocarburants.ch/en/infos/eu-biodiesel.php>

BIOTOP **Biofuels Assessment on Technical Opportunities and Research Needs for Latin America** 2010. Disponible en: <http://top-biofuel.org/>

BIOWARE. **Gerando bons negócios com bioenergia**. 2010. Disponible en: www.bioware.com.br

BOROWITZKA MA. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters.

Journal of Biotechnology 70: 313-321, 1999

BRENNAN L & OWENDE PMO **Biofuels from Microalgae - A Review of Technologies for Production, Processing and Extractions of Biofuels and Co-products**. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 14 (2):557-577, 2010

BRIDGWATER, A.V. **Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass**. *Catalysis Today*, no29, Elsevier, pp.285-295, 1996;

BRIDGWATER, A.V., PEACOCKE, C. Biomass Fast Pyrolysis. Presented at: **Second Biomass Conference of the Americas**, Portland, USA, 1995, 1037-1047

BRUCE W **The Co-Production of Ethanol and Electricity From Carbon-based Wastes . A Report from BRI Energy, Inc. Regarding a New Technology that Addresses Multiple Energy and Waste Disposal Solutions** 2006. Disponible en: http://www.magic-region.com/BRI_Energy_Backgrounder.pdf

BUSHMANN, AH. **Cultivo masivo del alga parda *Macrocystis pyrifera* para biocombustibles**.

Seminário apresentado na Conferencia Internacional BIOMASA 2010, Santiago, 2010

CARDONA, C.A.; SÁNCHEZ, O.J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. **Bioresource Technology**, 98 (12): 2415-2457, 2007.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN (CICY) Líneas de investigación: bioenergía. 2010. Disponible en:

http://www.cicy.mx/joomla/index.php?option=com_content&task=view&id=454&Itemid=359

CENTRO DE INVESTIGACIONES BIOLÓGICAS DEL NOROESTE (CIBNOR) **Thesis Writing Opportunities at CIBNOR**, 2010. Disponible en: <http://www.cibnor.gob.mx/en/graduate-studies/thesis-writing-opportunities-at-cibnor/214>

CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA (CENBIO). **Estado da arte da gaseificação**. 2002. Disponible en: cenbio.iee.usp.br/download/publicacoes/Estado_da_Arte.pdf

- CHEMREC **THE Bio-DME project – from wood to wheel** 2009 Disponible en: http://www.chemrec.se/admin/UploadFile.aspx?path=/UserUploadFiles/DME%20Folder_090914%20Volv.pdf
- CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**. 26: 126–131, 2008a.
- CHISTI, Y. Response to Reijnders: Do biofuels from microalgae beat biofuels from terrestrial plants?. **Trends in Biotechnology**. 26: 351-352, 2008.
- CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO (CNPq) **Currículo do Sistema de Currículos Lattes (Sérgio de Oliveira Lourenço)** 2010. Disponible en: <http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.jsp?id=K4723977A3>
- CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO (CNPq) **Diretório de Grupos de Pesquisa no Brasil - Grupo de Pesquisa BIOFALGA (Biodiesel e Fisiologia de Algas)**. 2009. Disponible en: <http://dgp.cnpq.br/buscaoperacional/detalhegrupo.jsp?grupo=00892036F8IPZB#identificacao>
- CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO (CNPq) **Resultado Edital MCT/CNPq/SEAP-PR - Nº 26/2008 Seleção pública de propostas de pesquisa e tecnologias para produção de biodiesel a partir de microalgas**. 2008. Disponible en: <http://www.cnpq.br/resultados/2008/026.htm>
- CONSULTATIVE GROUP ON INTERNATIONAL AGRICULTURAL RESEARCH (CGIAR); FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Bio-fuels Research in the CGIAR: A Perspective from the Science Council**. Rome, Italy: Science Council Secretariat, 2008. 40 p. Disponible en: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/010/i0231e/i0231e00.pdf>
- CORPORACIÓN DE FOMENTO DE LA PRODUCCIÓN (CORFO) **Investigación en Biocombustibles: Hacia la seguridad energética para Chile**. 2008 Disponible en: http://www.corfo.cl/corfo_det_20081013112702.aspx
- DEDINI **Dedini Hidrólise Rápida – DHR**. 2007 Disponible en: <http://www.dedini.com.br/pt/dhr.html>
- DEMIRBAS A. Oily products from mosses and algae via pyrolysis. **Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects** 28(10):933–40, 2006.
- DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management** 49, 2106–2116, 2008
- DOE Y, SAWAYAMA S, INOUE S, MINOWA T, YOKOYAMA S-Y. Recovery of liquid fuel from hydrocarbon-rich microalgae by thermochemical liquefaction. **Fuel** 73(12):1855–1857, 1994.
- DUFFIELD, WA & SASS, JH **Geothermal Energy - Clean power from the Earth's heat** USGS Circular 1249, 2003. 36 p. Disponible en: <http://pubs.usgs.gov/circ/2004/c1249/c1249.pdf> .
- DYNAMOTIVE. **Dynamotive to Develop Biofuel & Electricity Complexes for Rural Argentina; Plans \$105 Million Investment** 2007 Disponible en: <http://www.dynamotive.com/2007/10/01/dynamotive-to-develop-biofuel-plans-105-million-investment/>
- EBAMM, **ERG Biofuels Analysis Meta-Model**, Release 1.0, Energy and Resources Group, University of California, Berkeley, 2005 <http://rael.berkeley.edu/sites/default/files/EBAMM/>
- EOPETROL. Algas, microorganismos que moverán al mundo. Revista Innova, 3. 2009. Disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova3ed/idi2.htm>
- EHIMEN, E.A.; SUN, Z.F.; CARRINGTON, C.G. Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids. **Fuel** 89: 677–684, 2010
- EIA - Energy Information Administration. **International Energy Outlook 2008**. September, 2008. 260 p. Disponible en: [http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484\(2008\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2008).pdf)
- EISENTRAUT, A. **Sustainable Production of Second-Generation Biofuels- Potential and Perspectives in Major Economies and Developing Countries**. International Energy Agency, Information Paper, 2010. Disponible en:

http://www.iea.org/papers/2010/second_generation_biofuels.pdf

EKBOM, T., BERGLIN, N. AND LÖGDBERG, S. **Black Liquor Gasification with Motor Fuels Production - BLGMF II - A Techno-economic feasibility study on catalytic Fischer-Tropsch synthesis for synthetic diesel production in comparison with methanol and DME as transport fuels.** 2005. Disponible en:

<http://www.chemrec.se/admin/UploadFile.aspx?path=/UserUploadFiles/2005%20BLGMF%20II.pdf>

EL MANSOURI, N.E.; SALVADÓ, J. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. **Industrial Crops and Products** 26:116–124, 2007.

EMBRAPA AGROENERGIA. **Projetos** 2010. Disponible en: <http://www.cnpae.embrapa.br/projetos>

ENERGY INDEPENDENCE AND SECURITY ACT OF 2007. Site:

http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/getdoc.cgi?dbname=110_cong_bills&docid=f:h6enr.txt.pdf

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). **Short-Term Energy Outlook** . 2009 Disponible en: <http://www.eia.doe.gov/steo/>

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). **International Energy Outlook 2008**. 2008. 260 p. Disponible en: [http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484\(2008\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2008).pdf)

ESSENT **Great Potential for Green Energy from Agricultural Residues**. 2008. Disponible en: www.essent.eu/content/about_essent/news/archive/great_potential_for_green_energy_from_agricultural_residues.jsp

ESTRADA, C.A., NOGUERA, Y.C. & LOPEZ, J.E. **Desarrollo tecnológico prototipo para la producción de biodiesel a partir de microalgas en sistemas cerrados, como biocombustible de segunda generación** Apresentação no VIII LACCEI - Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology, 2010 Disponible en: http://www.laccei.org/LACCEI2010-Peru/Papers/Papers_pdf/ENE017_Estrada.pdf

EUROPEAN BIODIESEL BOARD (EBB) **Statistics - The EU biodiesel industry**. 2009. Site: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>

EZEJI, T; QURESHI, N & BLASCHEK HP Production of acetone–butanol–ethanol (ABE) in a continuous flow bioreactor using degermed corn and *Clostridium beijerinckii* **Process Biochemistry** 42: 34–39 2007

FONDO DE FOMENTO AL DESARROLLO CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO DEL CHILE (FONDEF), **El futuro energético global en manos de la acuicultura**, 2009. Disponible en: http://www.fondef.cl/index.php?option=com_content&task=view&id=499&Itemid=298&fontstyle=f-smaller

FONSECA, A. D. **Biomass-to-liquids: uma contribuição ao estudo da obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese Fischer-Tropsch** Dissertação (Mestrado - Programa Interunidades de Pós Graduação em Energia) São Paulo: USP, 2009. 143 p

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO); GLOBAL BIOENERGY PARTNERSHIP (GBEP); Ecofys. **Algae-Based Biofuels: A Review of Challenges and Opportunities for Developing Countries**. Rome, Italy: Environment, Climate Change and Bioenergy Division, 2009. 63 p. Site: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/011/ak333e/ak333e00.pdf>.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **The state of food and agriculture 2008 - BIOFUELS: prospects, risks and opportunities**. Rome: FAO, 2008. 138 p. Disponible en: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/011/i0100e/i0100e.pdf> (em ingles); <http://www.fao.org/docrep/011/i0100s/i0100s00.htm> (em espanhol); <http://www.fao.org/docrep/011/i0100f/i0100f00.htm> (em francês)

FOUST T. D.; ADEN, A.; DUTTA, A; PHILLIPS, S. An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes. **Cellulose**,16:547–565, 2009

GANDUGLIA, F. Capítulo IV - Diagnóstico y estrategias para el desarrollo de los biocombustibles en la Argentina. In. REGÚNAGA, M; BAEZ, G; GANDUGLIA, F; MASSOT, JM. **Diagnóstico y estrategias para la mejora de la competitividad de la agricultura Argentina**. 2008. Disponible en: http://www.iica.int/Esp/regiones/sur/argentina/Documentos%20de%20la%20Oficina/Estudio_Bio_IICA.pdf

GLOBAL VILLAGE ENERGY PARTNERSHIP (GVEP International) **Projects: Concurso IDEAS – Biodiesel a partir de algas**. 2009. Disponible en: <http://www.gvepinternational.org/project/208/>

GOLDEMBERG, J.; JOHANSSON, T. **World Energy Assessment Overview - 2004 update**. New York: United Nations Development Programme (UNDP), 2004. 88 p. Disponible en: http://content.undp.org/go/cms-service/download/asset/?asset_id=2101905 (em inglês).

GÓMEZ, E. O. ; ROCHA, J. D. ; PEREZ, J. M. M. ; BROSSARD-PEREZ, L. E. . Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para a obtenção de bioóleo. In: Luís Augusto Barbosa Cortez, Electo Eduardo Silva Lora, Edgardo Olivares Gómez. (Org.). **Biomassa para energia**. 1 ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008, v. , p. 353-418

GONZALEZ, AF, JIMENEZ, IC; RODRIGUEZ SUSANA, M.; RESTREPO, S. & GÓMEZ, JM **Biocombustibles de segunda generación y Biodiesel: Una mirada a la contribución de la Universidad de los Andes**. **Revista de Ingeniería**., jul./dic (28): 70-82. 2008

GOYAL, HB; SEAL, D. SAXENA, RC. Biofuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 12: 504–517, 2008

GROBBELAAR JU. Microalgal biomass production: challenges and realities. **Photosynthesis Research on line first (17)**, 2010. DOI 10.1007/s11120-010-9573-5

GUERRERO, M. **La experiencia de Costa Rica en la producción de microalgas**. Seminario presentado no IV Seminario Latinoamericano y del Caribe de Biocombustibles. Colombia: OLADE. 2009 . Disponible en: <http://www.olade.org/biocombustibles/Documents/ponencias/ponencias%20pdf/SESSION%206-MARITZA%20GUERRERO-%20COSTA%20RICA.pdf>

HAHN-HÄGERDAL B, KARHUMAA K, FONSECA C, SPENCER-MARTINS I, GORWA-GRAUSLUND MF. Towards industrial pentose-fermenting yeast strains. **Applied Microbiology and Biotechnology** 74(5):937-53, 2006

HAMELINCK, C.N. & FAAIJ A.P.C. Outlook for advanced biofuels. **Energy Policy** 34: 3268–3283, 2006

HENDRIKS, A.T.W.M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass **Bioresource Technology**, 100 (1): 10-18, 2009

HENSTRA, A.M.; SIPMA, J.; RINZEMA, A.; STAMS, A.J.M. Microbiology of synthesis gas fermentation for biofuel production **Current Opinion in Biotechnology** 18 (3): 200 – 206, 2007

HERNANDEZ, AG VAZQUEZ-DUHALT,R; SANCHEZ-SAAVEDRA,MP; SERRANO-CARREON,L; MARTINEZ-JIMENEZ, A. Biodiesel a Partir de Microalgas. **Biotecnología y Bioingeniería**, 13, 38-61, 2009. Site: http://www.smbb.com.mx/revista/Revista_2009_3/Biodiesel.pdf

HIRANO A, HON-NAMI K, KUNITO S, HADA M, OGUSHI Y. Temperature effect on continuous gasification of microalgal biomass: theoretical yield of methanol production and its energy balance. **Catalysis Today** 45(1–4):399–404, 2006.

HIRANO A, UEDA R, HIRAYAMA S, OGUSHI Y. CO₂ fixation and ethanol production with microalgal photosynthesis and intracellular anaerobic fermentation. **Energy** 22(2–3):137–42, 1997.

HIRAYAMA, S., UEDA, R., OGUSHI, Y., HIRANO, A., SAMEJIMA, Y., HON-NAMI, K., AND KUNITO, S. Ethanol production from CO₂ by fermentative microalgae. **Studies in Surface Science and Catalysis** 114: 657-660, 1998.

HON-NAMI, K. A unique feature of hydrogen recovery in endogenous starch-to-alcohol fermentation of the marine microalga, *Chlamydomonas perigranulata*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. 131(1-3), 808-828, 2006.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, 106, 4044-4098., 2006

ILHARREBORDE, JCA **Algaefuels s.a. Consorcio tecnologico empresarial de biocombustibles a partir de microalgas en las regiones del Norte de Chile** Seminario presentado na Conferencia Internacional BIOMASA 2010, Santiago, 2010.

INSTITUTO CUBANO DE CANA DE AZUCAR (ICIDCA) **Proyectos de Investigación**. 2010. Disponible en: <http://www.icidca.cu/proyectos/proyectos.htm>

INSTITUTO DEL MAR DEL PERÚ (IMARPE). IMARPE inició investigaciones para la obtención de biocombustible a base de algas marinas. **Imarpe al día**. 2(4): 1. 2008 Disponible en: http://www.imarpe.gob.pe/imarpe/archivos/boletines/imarpe_imarpe_dia_04.pdf

INSTITUTO NACIONAL DE BIODIVERSIDAD (INBIO) El Proyecto INBIO-DIVERSA y las primeras regalías para la conservación. **Unidad Estratégica de Bioprospección – Cápsula Informativa**, 4. 2006 Disponible en: http://www.inbio.ac.cr/pdf/cap_info_biop/capsula-el-proyecto-inbio-diversa-primeras-regalias-conservacion.pdf

INSTITUTO MEXICANO DO PETRÓLEO (IMP). **Producir biocombustibles, una de las opciones a explorar para disminuir la caída e impacto ambiental de los combustibles fósiles**. 2009. Disponible en: <http://www.imp.mx/comunicacion/gaceta/?imp=nota¬a=090216-1dfr>

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍA AGROPEGUÁRIA (INTA) **Información: Bioenergía**. 2010. Disponible en: <http://www.inta.gov.ar/info/bioenergia/bio.htm>

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL (IPN) **biocombustibles a partir de algas**. 2010. Disponible en: <http://www.autoriawcm.ipn.mx/wps/wcm/connect/7f87dc804239eb1a861e9685255c08a3/C-093.doc+%5BCompatibility+Mode%5D.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=7f87dc804239eb1a861e9685255c08a3>

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), **2007 Energy Balance for World**. 2009. Disponible en: http://www.iea.org/stats/balancetable.asp?COUNTRY_CODE=29

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), **Worldwide trends in energy use and efficiency: key insight from IEA indicators analysis**. Paris: IEA/OECD, 2008. 94 p. Disponible en: http://www.iea.org/Papers/2008/Indicators_2008.pdf

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY BIOENERGY (IEA) **Biofuels for Transport: An International Perspective**. Paris: International Energy Agency, 2005. 216 p. Disponible en: <http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2004/biofuels2004.pdf>

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY BIOENERGY (IEA) **Biogas Production and Utilization**, 2006. 16 p. Disponible en: <http://www.iea-biogas.net/Dokumente/Brochure%20final.pdf>

KALSCHEUER, R., STOLTING, T., AND STEINBUCHER, A. Microdiesel: *Escherichia coli* engineered for fuel production. **Microbiology**, 152: 2529–2536, 2006

KIM, S. & DALE, B.E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. **Biomass and Bioenergy** 26: 361 – 375, 2004

KIRUBAKARANA, V.; SIVARAMAKRISHNANB, V.; NALINIC, R.; SEKARD, T.; PREMALATHAE, M.; SUBRAMANIANE, P. A review on gasification of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 13 179–186, 2009

KLINE, K.L., OLADOSU, GA.; PERLACK, RD; DALE, VH & AND MCMAHON, M **Biofuel Feedstock Assessment for Selected Countries: To Support the DOE study of Worldwide Potential to Produce Biofuels with a Focus on U.S. Imports** 2009. Disponible en: <http://cdm.unfccc.int/Projects/registered.html>

KOJIMA, M.; JOHNSON, T. **Potential for Biofuels for Transport in Developing Countries**. Washington: Energy Sector Management Assistance Programme (ESMAP) of the International Bank

for Reconstruction and Development (WORLD BANK), 2005. 182 p. Disponible en:

<http://www.esmap.org/filez/pubs/31205BiofuelsforWeb.pdf>

KUNZ, A.; OLIVEIRA, P.A.V. Aproveitamento de dejetos de animais para geração de biogás. **Revista de Política Agrícola**, v. 15 (3), p. 28-35, 2006. Disponible en:

http://www.embrapa.br/publicacoes/tecnico/revistaAgricola/pol_agr_03-2006.pdf (em português) e

[http://www.embrapa.br/publicacoes/tecnico/revistaAgricola/RPA_03-](http://www.embrapa.br/publicacoes/tecnico/revistaAgricola/RPA_03-2006_INGLES%20Edicao%202007.pdf)

[2006_INGLES%20Edicao%202007.pdf](http://www.embrapa.br/publicacoes/tecnico/revistaAgricola/RPA_03-2006_INGLES%20Edicao%202007.pdf) (em inglês)

KURANO, N. et al. Fixation and utilization of carbon dioxide by microalgal photosynthesis. **Energy Conversion Management**, 36 (6-9): 689-692, 1995.

LABORATÓRIO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO BIOETANOL (CTBE) **O Lab. Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol** 2010. Disponible en:

<http://www.bioetanol.org.br/interna/index.php?chave=ctbe>

LEWIS, T.; NICHOLS, P. D.; MCMEEKIN, T. A. Evaluation of extraction methods for recovery of fatty acids from lipid-producing microheterotrophs. **Journal of Microbiological Methods** 43 (2): 107–116, 2000.

LI X, XU H, WU Q. Large-scale biodiesel production from microalga *Chlorella protothecoides* through heterotrophic cultivation in bioreactors. **Biotechnology and Bioengineering** 98(4):764–771, 2007.

LORA, E. E. S.; ANDRADE, R. V.; SANCHEZ, C. G.; GÓMEZ, E. O e SALES, C. A. V. Gaseificação. In. **Biomassa para energia**. Eds. Cortez, I. A. B.; Lora, E. E. S. & Gómez, E. O. Campinas: Ed. da Unicamp. p.241-332, 2008.

LUENGO, C. A. ; FELFLI, F. F. ; BEZZON, G. . Pirólise e torrefação de biomassa. In: Luís Augusto Barbosa Cortez, Electo Eduardo Silva Lora, Edgardo Olivares Gómez. (Org.). **Biomassa para energia**. 1 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008, p. 333-351.

MACEDO, I **Estado da arte e tendências das tecnologias para energia** da
Cie

. 2003, 76 p. Disponible en:

http://www.finep.gov.br/fundos_setoriais/ct_energ/documentos/ct-energ03estado_arte.pdf

MACEDO, I.C., Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil, **Biomass and Bioenergy**, 14(1): 77-81, 1998

MACEDO, I.C., SEABRA, J.E.A., SILVA, J.E.A.R., Greenhouse gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020, **Biomass and Bioenergy**, 32(7): 582-595, 2008

MACEDO, I.C., The sugar cane agro-industry and its contribution to reducing CO₂ emissions in Brazil **Biomass and Bioenergy** 3(2): 77-80, 1992

MACHADO, C. M. M. ; ABREU, F. R. . Produção de álcool combustível a partir de carboidratos.

Revista de Política Agrícola, v. 15 (3), p. 64-82, 2006. Disponible en:

http://www.embrapa.br/publicacoes/tecnico/revistaAgricola/pol_agr_03-2006.pdf (em português) e

http://www.embrapa.br/publicacoes/tecnico/revistaAgricola/RPA_032006_INGLES%20Edicao%202007.pdf (em inglês)

MARTEK BIOSCIENCES CORPORATION. **History of Martek - Visionary Plant Based Nutrition Research**. Site: <http://www.martek.com/About/History.aspx> Acessado em: 10.03.2010

MATA, T; MARTINS A; CAETANO NS. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 14: 217–232, 2009.

MIAO X, WU Q, YANG C. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71(2):85–63, 2004.

MIAO X, WU Q. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*. **Journal of Biotechnology** 110(1):85–93, 2004.

MINISTERIO DE AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO DO BRASIL (MAPA). Cadeia produtiva de madeira. Brasília : IICA, MAPA/SPA, 2007. 84 p.

- MINOWA T, YOKOYAMA S-Y, KISHIMOTO M, OKAKURA T. Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. **Fuel** 74(12):1735–1738, 1995.
- MUSSATTO, S. I. ; ROBERTO, I. C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review. **Bioresource Technology** 93: 1–10, 2004
- NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY – NREL. **Biomass Research: Standard Biomass Analytical Procedures**. Disponible en: http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html
- NGUYEN, T.L.T., GHEEWALA, S.H., GARIVAIT, S., Energy balance and GHG-abatement cost of cassava utilization for fuel ethanol in Thailand, *Energy Policy*, 35(9): 4585-4596, 2007
- OGIER, J.C. ; BALLERINI, D. ; LEYGUE, J. P ; RIGAL, L. ; POURQUIE, J. Production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique *Oil & Gas Science and Technology Revue de l'IFP*, 54 (1): 67-94, 1999
- OIL FOX. **La marca del biodiesel**. 2010 Disponible en: <http://www.oilfox.com.ar/index.htm>
- PERSSON, M., JONSSON, O. & WELLINGER, A. **Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection**, IEA Bioenergy, Task 37 – Energy from Biogas and Landfill Gas. 2006. Disponible en: http://www.iea-biogas.net/Dokumente/upgrading_report_final.pdf
- PETROBRAS **Tecnologia – etanol de lignocelulose**. 2010. Disponible en: http://www2.petrobras.com.br/portugues/ads/ads_Tecnologia.html
- PHILLIPS, J.G.; & READER, G.T.; The Use of DME as a Transportation fuel - A Canadian Perspective. **ASME Fall Technical Conference**, 1998. 31-3 (98-ICE-152): p. 65-71.
- PIMENTEL, D.; PATZEK, T.W., Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower, *Natural Resources Research*, 14(1): 65-76, 2005.
- PISTONESI, H; NADAL, G; BRAVO, V; BOUILLE, D **Aporte de los biocombustibles a la sustentabilidad del desarrollo en América Latina y el Caribe: elementos para la formulación de políticas públicas**. Santiago: CEPAL, 88 p., 2006. Disponible en: <http://www.ibcperu.org/doc/isis/9317.pdf>
- PLANTA PILOTO DE PROCESOS INDUSTRIALES MICROBIOLÓGICOS (PROII) **Líneas de Investigación**. 2010. Disponible en: <http://www.proimi.org.ar/id2.htm>
- PULZ O, GROSS W. Valuable products from biotechnology of microalgae. **Applied Microbiology and Biotechnology** 65:635–48, 2004.
- PULZ, O. Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 57: 287-293, 2001
- QIN, J. **Bio -Hydrocarbons from Algae: Impacts of temperature, light and salinity on algae growth**. Rural Industries Research and Development Corporation Report. 26p. Site: <https://rirdc.infoservices.com.au/downloads/05-025.pdf>
- RABAEY, K., & VERSTRAETE, W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. **Trends in Biotechnology**, 23: 291–298, 2005
- RAMEY, DE. **Butanol: The Other Alternative Fuel** Agricultural Biofuels: Technology, Sustainability and Profitability (NABC19) 2007. Disponible en: http://nabc.cals.cornell.edu/pubs/nabc_19/NABC19_5Plenary2_Ramey.pdf
- RATLEDGE C. Fatty acid biosynthesis in microorganisms being used for single cell oil production. **Biochimie** 86: 807-815, 2004.
- REBOLLIDO, P.M.D. Obtención de gas combustible mediante la bioconversión del alga marina *Ulva lactuca*. **Serie Oceanológica**. 7: 52-60, 2010. Disponible en: <http://oceanologia.redciencia.cu/articulos/articulo75.pdf>
- REED, T. B. **Biomass gasification: principles and technology**. Park Ridge, N.J.: Noyes Data Corp., 1981. 401 p.

REIJNDERS, L. Do biofuels from microalgae beat biofuels from terrestrial plants? **Trends in Biotechnology** 26: 349–350, 2008

REN21. **Renewables 2007 Global Status Report**, Paris: REN21 Secretariat; Washington, DC: Worldwatch Institute). 2008. 54 p. Site: http://www.ren21.net/pdf/RE2007_Global_Status_Report.pdf (em inglês); http://www.ren21.net/pdf/RE2007_Global_Status_Report_French.pdf (em francês); http://www.ren21.net/pdf/RE2007_Global_Status_Report_Spanish.pdf (em espanhol)

REN21. **Renewables Global Status Report: 2009 Update**. Paris: REN21 Secretariat; Washington, DC: Worldwatch Institute). 2009. 40 p. Site: http://www.ren21.net/pdf/RE_GSR_2009_Update.pdf

RIEGELHAUPT, E; MANZANARES, P; BALLESTEROS, M *et al.* Overview of existing biomass conversion technologies in Latin America. **Biofuels Assessment on Technical Opportunities and Research Needs for Latin America. BioTop Project No: FP7-213320**. 2009. Disponível em: http://www.top-biofuel.org/images/stories/pr-reports-website/ANNEX-1-5_WP2_D2-2_Existing-conv-tech.pdf

RIVAS, M. - . Seminário apresentado na Conferencia Internacional BIOMASA 2010, Santiago, 2010.

ROJO, F. Biofuels from microbes: a comprehensive view. **Microbial Biotechnology** 1(3): 208–210, 2008

RUTZ, D.; HIEGL, W & JANSSEN R Biomass-to-Liquid Production in Latin America: Technical Opportunities and Research Needs **Biofuels Assessment on Technical Opportunities and Research Needs for Latin America. BioTop Project No: FP7-213320**. 2009. Disponível em: http://www.top-biofuel.org/index.php?option=com_content&task=view&id=16&Itemid=20

SCHOBER, S; MITTELBAACH, M; RUTZ, D; NADAL G.; SECADES, PM; PERDICES, MB & ROGAT J. Research Needs for Biofuel Conversion Technologies and Cooperation Opportunities between Europe and Latin America. **Biofuels Assessment on Technical Opportunities and Research Needs for Latin America. BioTop Project No: FP7-213320**. 2010. Disponível em: http://top-biofuel.org/images/stories/docs-2nd-report/ANNEX-2-5_WP3_D3-2_D3-3_RTD-needs-opportunities-final.pdf

SCOTT SA, DAVEY MP, DENNIS JS, HORST I, HOWE CJ, LEA-SMITH DJ, SMITH AG. Biodiesel from algae: challenges and prospects. **Current Opinion in Biotechnology**. 21:277–286, 2010.

SEYE, O. **Análise de ciclo de vida aplicada ao processo produtivo de cerâmica estrutural tendo como insumo energético capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schaum)**. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 167 p.

SHEEHAN, J., DUNAHAY, T., BENEMANN, J., ROESSLER, P., WEISSMAN, J. **Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae; Close-Out Report**. NREL Report No. TP-580-24190. 328 p. 1998. Site: <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24190.pdf>

SIALVE B, BERNET N, BERNARD O. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. **Biotechnology Advances** 27(4):409–416, 2009.

SIMÕES, J. Pesquisa e Desenvolvimento em Etanol II Produção de etanol celulósico no País depende de investimento privado; só Dedini e Petrobras têm plantas-piloto em operação. **Inovação Unicamp**, 2007. Disponível em: <http://www.inovacao.unicamp.br/etanol/report/news-etanolcelulosico071217.php>

SOUZA, F.H.D. de; SILVEIRA, G.C. A palhada residual da produção de sementes de capins tropicais no Brasil. In: SOUZA, F. H. D. de; POTT, E. B; PRIMAVESI, O; BERNARDI, A. C. de C.; RODRIGUES, A. de A. (Editores). **Usos alternativos da palhada residual da produção de sementes de pastagens**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2006, p. 13-28

- SPATH, P.L. AND DAYTON, D. C. "Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas." NREL Report No. TP-510-34929. 2003 160 p. Site: <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/34929.pdf>
- SPOLAORE P, JOANNIS-CASSAN C, DURAN E, ISAMBERT A. Commercial applications of microalgae. **Journal of Biosciences and Bioengineering** 101:87–96, 2006
- SUN, Y., CHENG, J., Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**,83(1): 1-11, 2002
- TRAN, NH; BARTLETT, JR.; KANNANGARA GS; MILEV, AS; VOLK, H; WILSON, MA. Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae. **Fuel**. 89 (2): 265-274, 2010
- US DOE **National Algal Biofuels Technology Roadmap**. U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Biomass Program. 2010. Site: http://www.eere.energy.gov/biomass/pdfs/algal_biofuels_roadmap.pdf
- UNITED STATES GOVERNMENT ACCOUNTABILITY OFFICE (GAO). **Crude oil: Uncertainty about Future Oil Supply Makes It Important to Develop a Strategy for Addressing a Peak and Decline in Oil Production - Report to Congressional Requesters**. Washington: GAO, 2007. 82 p. Disponible en : <http://www.gao.gov/new.items/d07283.pdf>
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA (UAM). **Proyecto de investigación multidisciplinaria: la biomasa recurso sustentable esencial - el caso de la producción de etanol**. 2010. Disponible en: http://www.cua.uam.mx/docs/CNI/investigacion_dpt_biomasa.php
- UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES (UBA) **Farmacia y Bioquímica: buscan optimizar la producción de biodiesel**. 2007 Disponible en: <http://www.uba.ar/comunicacion/noticia.php?id=1435>
- UNIVERSIDADE NACIONAL DE CUYO (UNCUYO) **Inauguran laboratorio para extraer biocombustibles de algas**. 2010 Disponible en: <http://www.uncu.edu.ar/novedad/item/inauguran-laboratorio-para-extraer-biocombustibles-de-algas>
- UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PATAGONIA SAN JUAN BOSCO (UNPATA) **Se emplearan microalgas de la zona para producir biocombustible**. 2010. Disponible en: <http://www.unp.edu.ar/noticias/noticias/2010-02-15-tw.htm>
- US DEPARTMENT OF ENERGY (DOE) **Bioenergy Research Centers: An Overview of the Science**, Rockville, Maryland: DOE, 2009. Disponible en: http://genomics.energy.gov/gallery/brc/detail.np/BRCImagesMed/Pg08b_recalcitrance4b.jpg
- US DEPARTMENT OF ENERGY (DOE) **Breaking the Biological Barriers to Cellulosic Ethanol: A Joint Research Agenda**, Rockville, Maryland: DOE: 2006 Disponible en: <http://genomicscience.energy.gov/biofuels/>
- US DEPARTMENT OF ENERGY (DOE) **DOE Biomass to Biofuels Workshop Summary Breaking the Biological Barriers to Cellulosic Ethanol: A Joint Research Agenda**, Rockville, Maryland: DOE, 2005. Site: <http://genomicscience.energy.gov/biofuels/2005workshop/b2blowres63006.pdf>
- US DEPARTMENT OF ENERGY (DOE) **Genomics:GTL Transforming Cellulosic Biomass,**" Rockville, Maryland: DOE: 2006, Disponible en: <http://genomicscience.energy.gov/biofuels/>
- US DEPARTMENT OF ENERGY (DOE) **World Biofuel Production Potential: Understanding the Challenges to Meeting the U.S. Renewable Fuel Standard**, Washington, DC: U.S. DOE, 2008. Disponible en: http://www.pi.energy.gov/documents/20080915_WorldBiofuelsProductionPotential.pdf
- US DEPARTMENT OF ENERGY (DOE) **National Algal Biofuels Technology Roadmap**. Washington, DC: U.S. DOE, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Biomass Program, 2010. 125p. Disponible en: http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/algal_biofuels_roadmap.pdf
- USBERTI FILHO, J.A.; TEIXEIRA, J.P.; GALLO, P. B. ; PEREIRA, C. A. Produção de etanol a partir de gramíneas forrageiras tropicais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, 23 (02): 175-187, 1988

- VAN DEN HOEK, C; MANN, DG; JAHNS, HM. **Algae: An introduction to Phycology**. Cambridge: Cambridge University Press. 1989. 627 p.
- VAN SOEST, P.J. Use of detergents in the analysis of fibrous feed. II. A rapid method of the determination of fiber and lignin. **Journal of Association of Official Agricultural Chemistry**, 46: 829-835, 1963.
- WACKETT, L.P. Microbial-based fuels: science and technology. **Microbial Biotechnology** 1(3): 211–225, 2008
- WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**. 85(4): 849-860. 2010
- WORLD WIND ENERGY ASSOCIATION (WWWA). **World Wind Energy Report 2009**. WWWA, 2010. Disponible en: http://www.wwindea.org/home/images/stories/worldwindenergyreport2009_s.pdf
- YANG, B. ; WYMAN, C. E. Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water **Bioresource Technology**, 99(13): 5756-5762. 2008
- YANG, YF; FENG, CP; INAMORI, Y; MAEKAWA, T. Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae. **Resources, Conservation and Recycling** 43: 21–33, 2004.
- ZHANG Y-HP; HIMMEL ME, MIELENZ JR. Outlook for cellulase improvement: Screening and selection strategies. **Biotechnology Advances** 24(5): 452-481. 2006