

Carlos David Grande Tovar



Aprovechamiento de residuos agroindustriales **Biocombustibles**

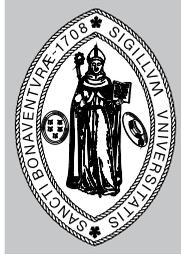


UNIVERSIDAD DE
SAN BUENAVENTURA
CALI



En varios apartes de este libro usted encontrará este código que al escanearlo con su celular o tableta le permitirá acceder a videos que el autor ha dispuesto como complemento o ampliación de los temas tratados. Para ello, su celular debe tener una aplicación que lea códigos QR, la cual se consigue gratis en cualquier tienda virtual.

Aprovechamiento de residuos agroindustriales.
Biocombustibles



**UNIVERSIDAD DE
SAN BUENAVENTURA
CALI**

Aprovechamiento de residuos agroindustriales. Biocombustibles

Carlos David Grande Tovar

2 0 1 4

Grande Tovar, Carlos David

Aprovechamiento de residuos agroindustriales. Biocombustibles / Carlos David
Grande Tovar. -- Cali: Editorial Bonaventuriana, 2014

86 p.

ISBN: 978-958-8785-33-2

1. Biocombustibles 2. Biodiésel 3. Bioenergía 4. Biogás 5. Etanol 6. Combustibles -
Colombia 7. Modelos de combustión 8. Alcohol como combustible - Colombia
9. Aprovechamiento de residuos I. Tít.

662.88 (D23)

G751a

© Universidad de San Buenaventura Cali
 Editorial Bonaventuriana

Aprovechamiento de residuos agroindustriales. Biocombustibles

© Autor: Carlos David Grande Tovar
Docente Facultad de Ingeniería
Grupo de investigación: *Biotecnología*.
Universidad de San Buenaventura Cali

Universidad de San Buenaventura
Colombia

© Editorial Bonaventuriana, 2014
Universidad de San Buenaventura
Dirección Editorial de Cali
Calle 117 No. 11 A 62
PBX: 57 (1) 520 02 99 - 57 (2) 318 22 00 – 488 22 22
e-mail: editorial.bonaventuriana@usb.edu.co
www.editorialbonaventuriana.edu.co
Colombia, Suramérica

Edición de videos: Juan Camilo Calvachi Villegas,
Coordinación de Medios Audiovisuales, Universidad de San Buenaventura Cali

El autor es responsable del contenido de la presente obra.
Prohibida la reproducción total o parcial de este libro por cualquier medio, sin permiso escrito
de la Editorial Bonaventuriana.

© Derechos reservados de la Universidad de San Buenaventura.

ISBN: 978-958-8785-33-2

Tiraje: 300 ejemplares

Cumplido el depósito legal (ley 44 de 1993, decreto 460 de 1995
y decreto 358 de 2000)

Impreso en Colombia - Printed in Colombia.
2014

Contenido

Introducción	7
Generalidades de los biocombustibles.	
Biodiésel, bioetanol y biogás	13
– Biodiésel	21
Obtención del biodiésel	22
Proceso industrial de producción de biodiésel.....	23
Materia prima	25
Alcohol	26
Catalizador	28
Condiciones de reacción.....	31
Control de calidad del biodiésel.....	32
Práctica 1. Obtención de biodiésel a partir de aceites de fritura.....	34
– Bioetanol	43
Obtención.....	44
Proceso de obtención.....	44
Materia prima	45
Pretratamiento	48
Hidrólisis química	52
Fermentación	54
Práctica 2. Producción de etanol a partir de residuos de frutas	56

– Biogás	63
Fermentación anaerobia	64
Purificación del biogás obtenido	66
Tipos de digestores.....	67
Materia prima para la digestión anaeróbica.....	70
Anexos	73
– Sugerencias para la preparación de la práctica.....	73
– Guía para la presentación de informes escritos de laboratorio de Química Orgánica	74
Tablas	76
Figuras.....	76
Bibliografía	79

Introducción

Uno de los grandes desafíos que afronta la humanidad, hoy en día, es disminuir la gran cantidad de residuos que se generan a partir de la actividad de diversos sectores de la producción, la manufactura y la vivienda (residuos urbanos). Esta alarmante cantidad de residuos podría provocar en un futuro cercano un efecto ambiental devastador que traería hambruna y muerte a todas las formas de vida.

Se pretende que el estudiante tome consciencia de la importancia de disminuir este efecto resultado de procesos productivos y de manufactura, pero sin dejar de lado el significado de mantener un rendimiento elevado en la producción y la valoración de los subproductos dentro del mismo proceso productivo o en procesos alternativos, generando así valor agregado para la empresa, la asociación y el productor.

Si bien los centros urbanos generan residuos ya sea en los domicilios particulares, en las oficinas o en los centros comerciales que no se consideran peligrosos y residuos biodegradables (que son aquellos que al ser vertidos de manera adecuada se descomponen por acción del oxígeno y de microorganismos aeróbicos o en ausencia de oxígeno y en presencia de microorganismos anaeróbicos), nuestra atención se enfocará en estos últimos provenientes de procesos agroindustriales, dentro de los cuales encontramos los derivados de la actividad ganadera, la producción agrícola y los procesos agroindustriales, cuyo aporte en volumen resulta muy significativo.

La industria alimentaria ha cobrado muchísima importancia debido al aumento de la población mundial, al crecimiento urbano y, por supuesto, del volumen de residuos que todo ello aporta. Los alimentos que consumimos se obtienen de sectores como el hortofrutícola, agrícola y pesquero, cuya importancia es innegable especialmente en nuestro país. Todo esto lleva aparejado un aumento en la producción y en el número de industrias disponibles en todo el mundo,

por lo cual se deben tener consideraciones especiales en cuanto al volumen, la disposición y el aprovechamiento de los residuos que se generan, además de la calidad de los alimentos.

Se estima que en Europa se generan doscientos veintidós millones de toneladas anuales de residuos la mayor parte biodegradables (Moreno Casco, 2007), de los cuales un 40 % son residuos animales, un 30 % corresponde a lodos y un 10 % a residuos minerales y de construcción no peligrosos. Las industrias que más aportan residuos son la azucarera, con 153×10^6 millones de toneladas al año, distribuidas entre la Unión Europea, Rusia y Estados Unidos, y la industria vitivinícola, con una producción de uva anual de más de sesenta millones de toneladas, lo cual genera un importante volumen de residuos (líquidos y sólidos) entre los que se cuentan las aguas residuales, el orujo, las lías y el raspón. Otras industrias que también participan en este volumen de producción son la cervecera, la producción de aceites, la producción de zumos y procesados de cultivos y la industria de transformación de productos animales y provenientes de mataderos (Moreno Casco, 2007).

La agroindustria, entendida como una actividad que integra la producción primaria de tipo agrícola, pecuaria o forestal, la transformación o procesamiento y la comercialización del producto, es una actividad económica sustancial en la cual convergen el sector productivo y el industrial para la producción de alimentos y materias primas procesadas, con destino comercial (Saval, 2012).

Se puede decir, entonces, que los procesos productivos que usan como materias primas frutas, verduras, semillas, hojas, tubérculos, vainas, etc., para transformarlas en jugos, néctares, mermeladas, conservas, aceites, harinas, ensaladas, concentrados y otros, generan residuos sólidos o líquidos que no tienen valor comercial alguno, pero son susceptibles de adquirir un valor agregado mediante una adecuación o transformación (Saval, 2012).

Dentro de las alternativas de usos de estos residuos se encuentra la alimentación humana y animal (residuos de frutas y verduras), la producción de abonos y la obtención de biogás y de metabolitos de interés elevado, como pectinas, flavonoides, acetogeninas, antioxidantes, alcaloides, aceites esenciales y almidón, entre otros (Yepes, Montoya Naranjo y Sánchez Orozco, 2008). En general, en Colombia el aprovechamiento de estos residuos es muy bajo dadas la carencia de tecnología y la ausencia de una legislación clara para este objetivo. Dentro de las tecnologías que se utilizan para la valoración de los subproductos agroindustriales, están aquellas que tienden a una valoración térmica (producción

de energía), una valoración de biocombustibles y una valoración química y biológica.

Dentro de la valoración biológica y química se pueden obtener fertilizantes en forma líquida o sólida, que permiten, entre otras cosas, una disposición más adecuada de los residuos al suelo que se traducen en un beneficio al aportarle nutrientes que se agotan con los cultivos intensivos. Dentro de los procedimientos más conocidos se encuentran la lombricultura y el compostaje, además de la producción de pectinas, enzimas, aceites esenciales, almidón, flavonoides y carotenoides, concentrados para animales (fibra dietaria) y hongos comestibles, entre otros (Yepes, Montoya Naranjo y Sánchez Orozco, 2008).

Dentro de las alternativas de biocombustibles, se tiene el biodiésel, el biogás y el bioetanol, que provienen del aprovechamiento de aceites animales y vegetales ricos en triglicéridos, de la descomposición anaeróbica de residuos orgánicos y de la fermentación de sustratos ricos en azúcares reductores, respectivamente. Este apartado será discutido en mayor detalle en la próxima sección. Finalmente, se encuentra la valoración térmica, muy empleada en los ingenios y en otras agroindustrias a través de procesos como la pirolisis y la incineración que en términos generales, utilizan la degradación de las moléculas orgánicas por acción del calor en presencia de oxígeno (incineración) o en ausencia de él (pirolisis). El principal inconveniente de estas alternativas de uso de los residuos es la generación de sustancias tóxicas conocidas como dioxinas y furanos (policloro-dibenzofuranos, PCDF) altamente persistentes y poco biodegradables (Yepes, Montoya Naranjo y Sánchez Orozco, 2008).

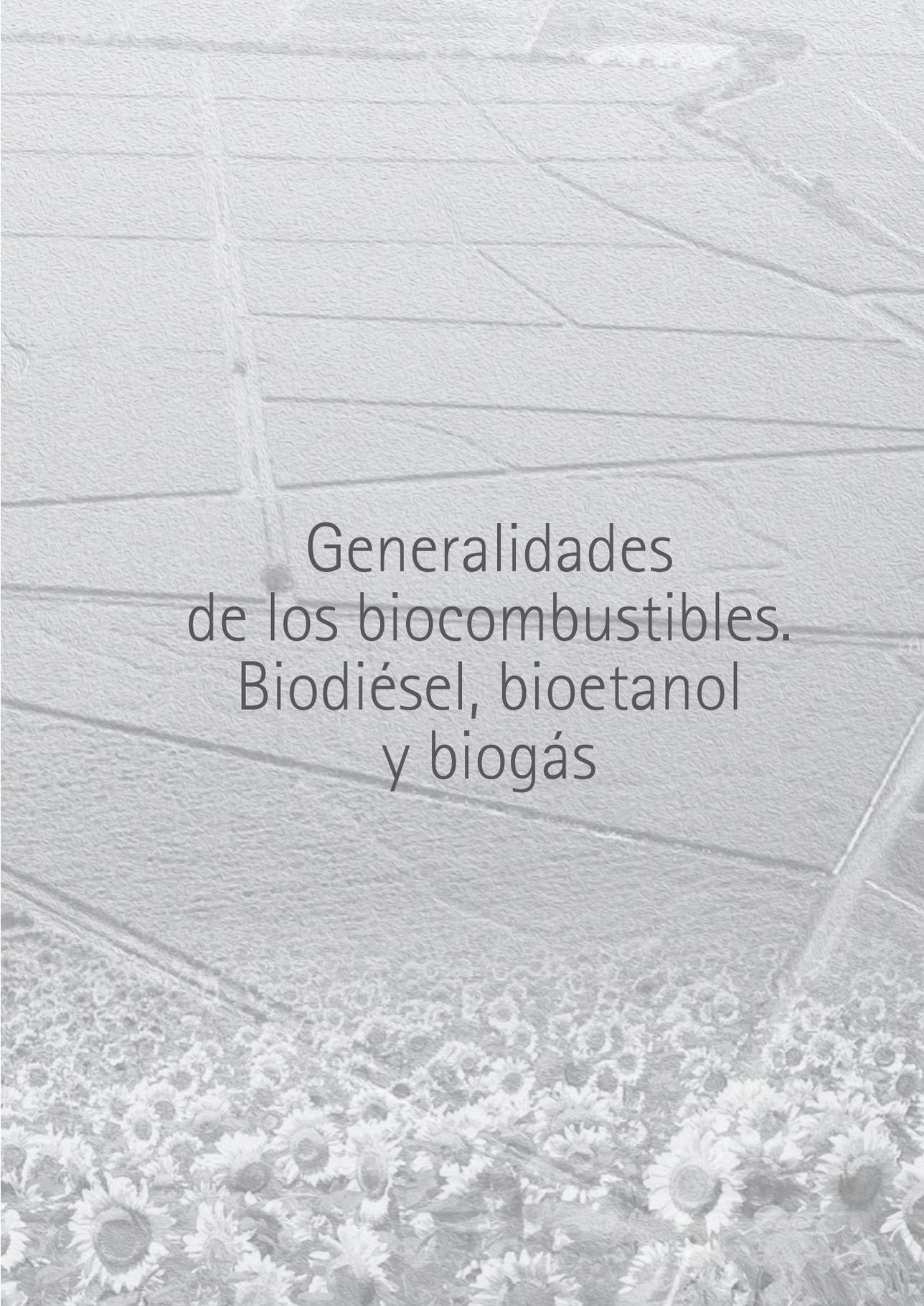
Las características de los residuos agroindustriales dependen de la fuente que los generó, por lo cual presentan un contenido general de lignina, celulosa, hemicelulosa, pectina y almidón, aunque difieren en su cantidad y aspecto. Esto ocurre porque en la mayoría de los casos provienen de hojas y tallos de maíz, tallos y vainas de sorgo, puntas y hojas de caña de azúcar, cáscara de algodón y frijol así como del procesamiento poscosecha, entre los que se tiene el bagazo de caña de azúcar, las mazorcas y olotes, la pulpa de café y la corteza de la yuca, entre otros. Algunas cifras del volumen de generación de residuos que se dan en diferentes industrias son una señal de alerta. Por ejemplo, la industria del aceite de palma solo usa el 9 % del grano y el resto es un residuo; la industria del café solo usa un 9,5 % del grano de café, mientras que la industria del papel utiliza menos del 30 % (Saval, 2012).

Debido al elevado volumen de subproductos que se producen a nivel mundial, se hace necesaria la aplicación de conceptos como reutilización, reciclado y valorización de estos residuos. Cuando se reutiliza un producto se emplea de nuevo para el mismo fin para el cual fue diseñado; cuando se recicla se transforma dentro del mismo proceso productivo o en otro proceso como compostaje o digestión anaeróbica (aunque no se incluye la degradación térmica). La valorización, por su parte, es cualquier proceso que otorga un valor agregado a los residuos mediante una pequeña transformación, sin afectar la salud humana o el medio ambiente (Moreno Casco, 2007).

A la hora de considerar un residuo como posible materia prima para otro proceso, es importante caracterizar completamente su composición química y contar con datos concretos acerca del volumen de producción, el estado físico, la estabilidad y las condiciones óptimas de almacenamiento. Dentro de los principales criterios que debe cumplir un residuo para ser considerado como aprovechable, se encuentran:

1. El componente principal del residuo debe ser útil como sustrato para la producción fermentativa de productos industriales o que el material se pueda someter a procesos de extracción para obtener moléculas de interés comercial.
2. Debe encontrarse localmente en cantidades suficientes para la producción del material de interés.
3. No debe tener competencia con otras aplicaciones o usos.
4. Sus pretratamientos deben ser sencillos y económicos.
5. Debe ser estable y poderse planificar su procesamiento.
6. Debe ser inocuo para el ser humano y para el medio ambiente (Saval, 2012).

Con todo esto en mente se ha preparado este manual, que le permite al estudiante introducirse en el ámbito del aprovechamiento de residuos agroindustriales mediante la discusión de algunos conceptos y procesos de manera general y algunas prácticas de laboratorio preparadas a partir de proyectos de investigación en los diferentes tópicos discutidos a lo largo del libro. Es importante enfatizar que no se pretende hacer una discusión detallada de los principales procesos o productos del aprovechamiento, sino introducir al estudiante en estas temáticas.

An aerial photograph of a sunflower field. The sunflowers are in the foreground, and a road and a building are visible in the background. The text is overlaid on the image.

Generalidades de los biocombustibles. Biodiésel, bioetanol y biogás

Con el crecimiento acelerado de la población y el consecuente incremento de su consumo energético, la demanda de energía dentro de un par de décadas aumentará hasta en un 50 %, lo cual implica el desarrollo de metodologías alternativas para satisfacer estas necesidades de una manera responsable con el medio ambiente. Los biocombustibles son una de ellas y su ventaja reside en que disminuyen notoriamente el impacto ambiental al no aportar gases que contribuyan de manera significativa al efecto invernadero, contrariamente a lo que sucede con otras fuentes de energía no renovables provenientes del petróleo. Además, con pequeñas adecuaciones tecnológicas se pueden aplicar a motores de vehículos (Carere, Sparling, Cicek y Levin, 2008). Los biocombustibles pueden ser líquidos (etanol y diésel) o gaseosos (hidrógeno y metano) y se derivan de fuentes orgánicas renovables como el almidón, las semillas, la celulosa y las grasas animales y vegetales, entre otras.

Se ha reportado que el uso de los biocombustibles en motores de vehículos puede reducir la emisión de CO_2 hasta en un 90 %, en comparación con los combustibles fósiles (Brown, Levine, Romm y Koomey, 1998). Esto es bien interesante si se tiene en cuenta que las regulaciones sobre emisiones que contribuyen al efecto invernadero son cada vez más estrictas. Biocombustibles como el bioetanol prácticamente no aportan CO_2 , aunque sí ciertos aldehídos que deben ser considerados, como el acetaldehído (Carere, Sparling Cicek y Levin, 2008).

Otra alternativa son las celdas de hidrógeno, que convierten de manera directa hidrógeno en energía y generan agua como subproducto sin necesidad de llevar a cabo una combustión. Tienen una eficiencia cercana al 90 % y no forman CO_2 . El hidrógeno es considerado una de las mejores energías alternativas debido a su abundancia, fácil síntesis y porque no forma subproductos contaminantes cuando se usa en una celda de combustible. Sin embargo, el mayor inconveniente para su utilización radica en las dificultades que comporta su almacenamiento (Suh, Park, Prasad y Lim, 2012).

El principal problema que se presenta con la extracción, el procesamiento y la combustión de los derivados del petróleo (combustibles fósiles) es la generación de subproductos extremadamente tóxicos entre los que se encuentran el metano, el óxido nitroso y los fluorocarbonados, los cuales junto con el dióxido de carbono, contribuyen al aumento de la temperatura del planeta por el efecto invernadero. Este consiste básicamente en un efecto barrera que retiene los rayos solares una vez penetran la atmósfera y rebotan en el suelo, impidiendo así su salida al espacio. Ello ocasiona un aumento en la temperatura global que, de hecho, ya se ha producido (se ha elevado en 0,2 °C desde los años setenta). (OFD, 1999); (Brown, Levine, Romm y Koomey, 1998); (Carere, Sparling, Cicek y Levin, 2008).

Otro inconveniente de los combustibles fósiles tradicionales es su disminución y la consecuente elevación de su precio, razones suficientes para que los biocombustibles ganen cada vez más terreno. El mayor productor mundial de biocombustibles en el 2005 fue Alemania, con un incremento del 61 % con respecto al año inmediatamente anterior, que significó pasar de producir 1.035.000 toneladas en el 2004 a 1.669.000 toneladas en el 2005 (*Renewable energy: biofuels gaining momentum in the EU, 2006*).

En Colombia, la producción de biocombustibles presenta un panorama optimista para los próximos años gracias a un crecimiento acelerado de esta industria año tras año. La producción de etanol de caña, por ejemplo, pasó de 255,84 millones de litros en el 2008 a 362,14 millones de litros en el 2012, lo que representa un aumento del 30 % en la producción por millones de toneladas (Federación nacional de biocombustibles de Colombia, 2013). Se destacan cinco plantas productoras de etanol en Colombia, ubicadas en los departamentos del Valle del Cauca, Cauca, Meta y Risaralda, como se muestra en la Tabla 1. Las dos plantas del Valle del Cauca están ubicadas una en el municipio de Palmira, con una producción de 550.000 l/día y la otra en el municipio de Candelaria, cuya producción asciende a 250.000 l/día, para una producción total de 800.000 l/día. En el municipio de La Virginia (Risaralda) se ubica una planta cuya producción es de 100.000 l/día y en el municipio de Miranda (Cauca) se ubica otra con una capacidad de 350.000 l/día. Finalmente, en el departamento del Meta (municipio de Puerto López) se producen 25.000 l/día de etanol de caña. En el 2013, la producción de etanol anhidro en el país hasta el mes de abril registra 119.17 millones de litros y unas ventas que ascienden a 128.61 millones de litros (Federación nacional de biocombustibles de Colombia, 2013).

Tabla 1
Plantas productoras de etanol en Colombia

Departamento	Área sembrada (ha)	Capacidad instalada	
		Molienda de caña de azúcar (T/día)	Etanol (l/día)
Valle del Cauca	100.153	28.000	800.000
Cauca	24.630	14.000	350.000
Risaralda	2.886	5.000	13.328
Meta	1.200	N/A	480
Caldas	3.304	*	*
Total	132.173	47.000	1.163.808

Fuente: Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, 2013.

Este panorama permite afirmar que la producción de etanol anhidro a partir de una fuente alimentaria como es la caña de azúcar, ha abierto un mercado importante a nivel nacional; sin embargo, se requiere ampliar dicha producción para satisfacer la demanda e incluso proyectar mayores ventas a nivel internacional. Una alternativa para aumentar la producción de etanol anhidro sin competir con fuentes alimentarias es la fermentación de residuos agroindustriales con alto contenido de polisacáridos y azúcares reductores. No obstante, es importante tener en cuenta que para usar residuos agroindustriales como sustrato para la fermentación es necesario estandarizar el proceso de producción y contar con materia prima en suficiente cantidad y un contenido de azúcares definido para evitar variaciones en el proceso y en el producto final.

El problema medio ambiental que generan las emisiones de gases como el monóxido de carbono y el dióxido de carbono de los vehículos, que propician el efecto invernadero y con esto el calentamiento global y la escasez de petróleo (fuente de los combustibles actuales y que en pocos años se producirá), hizo que en Colombia se dictara la Ley 693 de 2001 mediante la cual se establece que ciudades con una población mayor a quinientos mil habitantes, deben utilizar gasolina mezclada con etanol al 10 % (Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, 2013).

Aunque el uso de los aceites vegetales en motores diésel se conocía desde los años treinta gracias al trabajo de Rudolph Diesel, perdió interés debido a la alta viscosidad y al bajo coste del petróleo, por lo cual su uso no se expandió en gran medida. Sin embargo, en el año 2008 y por razones medioambientales y de disponibilidad de los recursos naturales renovables, la producción de biodiésel ha tomado fuerza. De hecho, en el año 2007 la producción mundial de este combustible fue de ocho millones de toneladas aproximadamente y su mayor productor Alemania, con dos millones de toneladas, seguido de Estados Unidos con 1,2 millones de toneladas (Herrera y Vélez, 2008).

La producción de biodiésel en el país a partir de aceite de palma es otra alternativa para la producción de biocombustibles. La producción de biodiésel pasó de 169.411 toneladas en el 2008 a 489.991 toneladas en el 2012, lo que representa un incremento en la producción del 65 %. Actualmente hay en funcionamiento cinco plantas de producción de biodiésel a partir de aceite de palma en el país distribuidas de la siguiente manera: dos en la región norte, en Codazzi (*Oleoflores*) con una producción de 60.000 toneladas por año, que entró en funcionamiento en el 2008; una ubicada en Santa Marta (*Biocombustibles Sostenibles del Caribe*) con una producción anual de 100.000 toneladas desde el 2009; y tres plantas situadas en la región oriental del país: una en Facatativá (*BioD*) cuya capacidad es de 115.000 toneladas por año; otra en Barrancabermeja (*Ecodiésel de Colombia*), con una capacidad de 120.000 toneladas por año y una en San Carlos de Guaroa, Meta (*Aceites Manuelita*) con una producción de 115.000 toneladas por año (Tabla 2). Además, se encuentran en proyecto otras cuatro plantas productoras en Barranquilla, Galapa, Santa Marta y Castilla la Grande (Meta), para una proyección de producción total de 581.000 toneladas por año y la generación de más de setenta y cinco mil empleos entre directos e indirectos, lo que evidencia el efecto de esta agroindustria en la sociedad colombiana (Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, 2013).

Tabla 2

Plantas productoras de biodiésel en funcionamiento en Colombia

Región	Empresa	Capacidad (t/año)	Capacidad (l/día)	Área sembrada (ha)	Fecha de entrada en operación
Norte, Codazzi	Oleoflores	60.000	193.477	16.251	Enero (2008)
Norte, Santa Marta	Biocombustibles Sostenibles del Caribe	100.000	322.461	28.277	Marzo (2009)
Norte, Barranquilla	Romil de la Costa	10.000	–	–	–
Norte, Galapa	Biodiésel de la Costa	10.000	–	–	–
Norte, Santa Marta	Odin Energy	36.000	–	–	–
Oriental, Facatativá	BioD	115.000	370.830	34.422	Febrero (2009)
Central, B/bermeja	Ecodiésel de Colombia	115.000	370.830	34.581	Junio (2008)
Oriental, San Carlos de Guaroa (Meta)	Aceite Manuelita	120.000	386.953	36.444	Julio (2009)
Oriental, Castilla la Grande (Meta)	Biocastilla	15.000	48.369	–	–
Total		581.000	1.692.920	149.975	

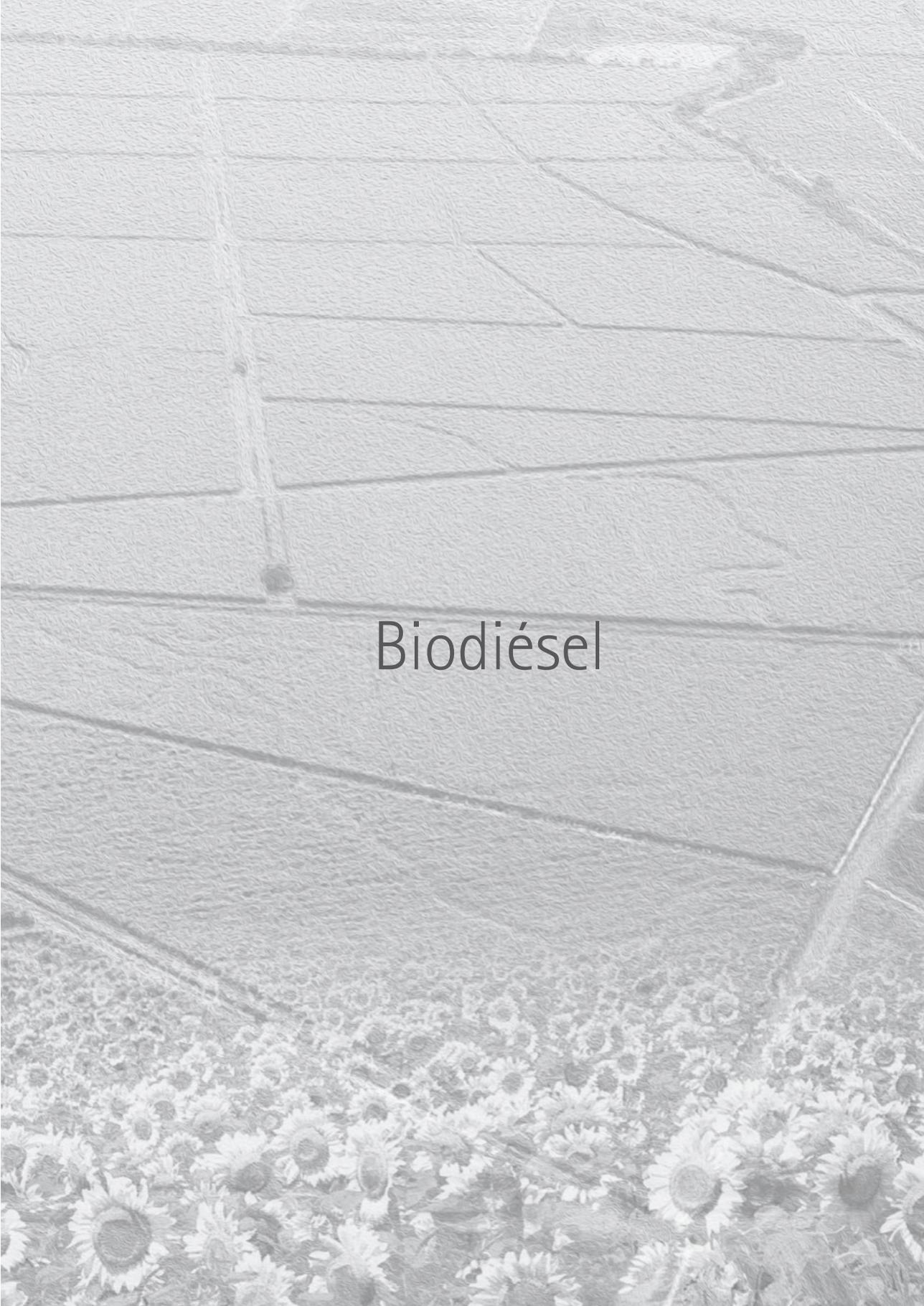
Fuente: Federación nacional de biocombustibles de Colombia, 2013.

Otra alternativa viable (siempre y cuando los costos de producción así lo permitan) para la producción de biodiésel de excelente calidad es a partir de aceites de fritura. Esto permitiría disminuir el efecto negativo de estos residuos al ser vertidos a las fuentes hídricas o a las alcantarillas sin mayores controles o cuidados, generando así contaminación y un gran problema medioambiental, ya que estos aceites disminuyen considerablemente la calidad del agua.

Cabe destacar por otra parte, que la legislación colombiana apoya el uso de combustibles provenientes de fuentes renovables como el biodiésel. De esta manera, con base en las normas internacionales al respecto la Resolución 1289 del 2005 reglamentó las condiciones técnicas y ambientales para el uso de biodiésel en motores, en combinación con combustibles provenientes de fuentes fósiles (Herrera y Vélez, 2008). Asimismo, en el 2006 el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (Icontec) promulgó la norma técnica NTC 5444 *Biodiésel para uso en motores diésel. Especificaciones* (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009).

Actualmente se llevan a cabo alrededor del mundo programas para utilizar aceites de frituras en la producción de biodiésel. Países como Estados Unidos y Austria lideran proyectos en este sentido, entre los que cabe resaltar el de la cadena *McDonald's* que recupera los aceites producidos por más de 135 restaurantes que producen cerca de 1.100 toneladas de aceite para abastecer de combustible al transporte público de la ciudad de Graz (Herrera y Vélez, 2008). En Colombia se han llevado a cabo experimentos en los laboratorios, pero aún no se aplica una tecnología a gran escala que permita implementar un programa serio de recuperación de aceites para ser utilizado en motores.



A grayscale photograph of a sunflower field. In the foreground, a dense field of sunflowers is visible, their heads and petals clearly defined. In the background, a wooden fence with horizontal planks runs across the frame. The overall scene is captured in a monochromatic palette, emphasizing textures and patterns.

Biodiésel

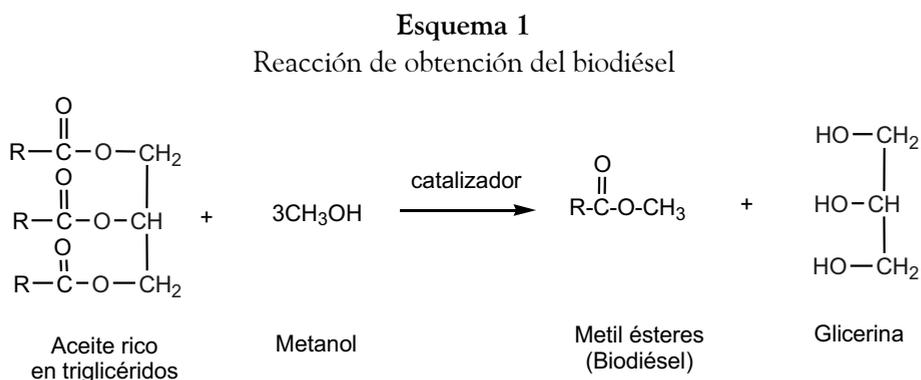
El uso de aceites vegetales como combustible no es una tecnología novedosa. En una exhibición de 1900 se presentó el aceite de cacahuete como combustible para motores. Sin embargo, el uso de estos aceites directamente es muy limitado dados sus inconvenientes en cuanto a viscosidad y baja volatilidad, los cuales suscitan serios inconvenientes en los motores diésel tales como combustiones deficientes, acumulación de depósitos y deterioro del aceite lubricante, razones todas estas que desaconsejan su uso directo, incluso mezclado en pequeñas proporciones con el diésel convencional (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009). Con el fin de eliminar o al menos disminuir estas limitaciones, se ha planteado la posibilidad de utilizar aceites vegetales modificados de forma tal que se pueda obtener un aceite de características similares al combustible tradicional utilizado en los motores diésel. En este propósito, se ideó la transesterificación (reacción entre un éster con bajo contenido de ácidos grasos libres y un alcohol anhidro) de los ésteres presentes en los aceites vegetales y un alcohol de cadena carbonada pequeña.

La definición más aceptada hoy en día para el biodiésel se basa en las especificaciones de la *American Society for Testing and Material Standards* (ASTM), que determina que el biodiésel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, obtenidos a partir de lípidos de fuentes renovables como los aceites y las grasas vegetales y animales, con aplicación en motores de ignición (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009); (Herrera y Vélez, 2008). Los ésteres más utilizados son aquellos obtenidos a partir de la transesterificación entre un éster de cadena larga y un alcohol de bajo peso molecular, generalmente metanol o etanol. En 1937 se le otorgó al investigador la patente belga 422.872, en la cual se describe el uso de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos como combustibles y se detalla el proceso de obtención y producción de etilésteres de aceite de palma (Mittelbach, 2004); (Knothe, 2005); (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009). Sin embargo, fueron trabajos posteriores los que realmente catapultaron y contribuyeron a la expansión de la industria del biodiésel. Brasil y Alemania otorgaron en 1980 dos patentes para el uso de metil ésteres de aceites vegetales como combustibles en lugar del diésel (Mittelbach, 2004). En 1991, se funda la primera planta de producción en Austria con aceite de colza como materia prima y se expide de la primera

norma de calidad para estos compuestos (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009).

Obtención del biodiésel

Aunque hay diversas rutas y formas de obtención de alquil ésteres la más utilizada actualmente es la transesterificación de triacilglicéridos, que implica la reacción de un mol de triglicérido con tres moles de alcohol de bajo peso molecular, para producir tres moles de alquil ésteres y una mol de glicerina (Esquema 1).



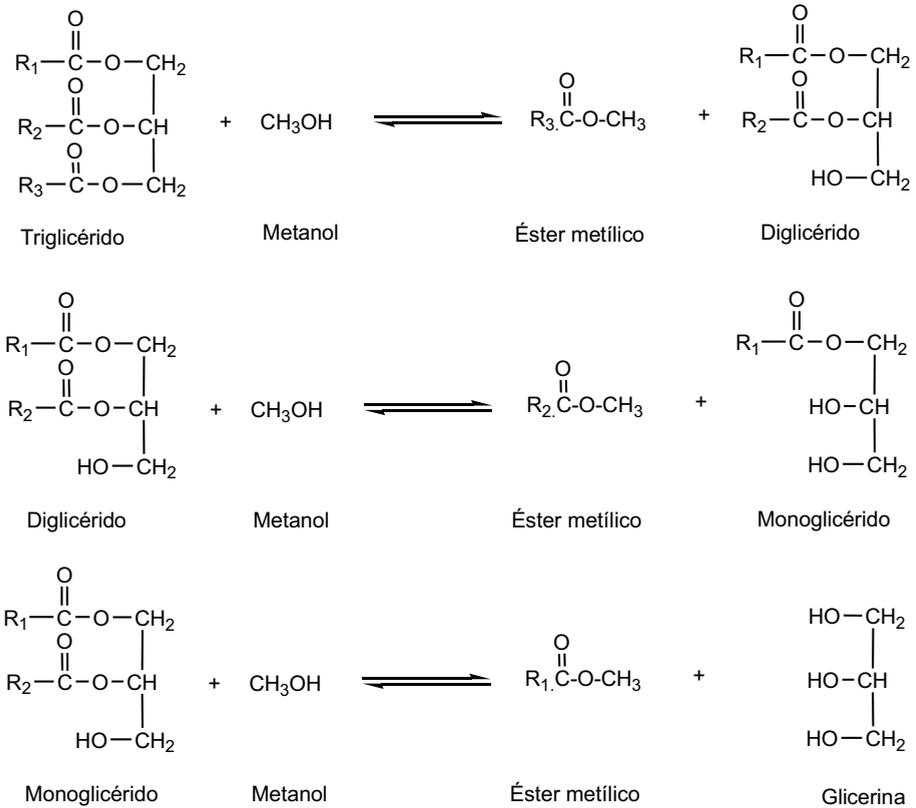
Normalmente, se utiliza un exceso de alcohol para controlar el carácter reversible que esta reacción presenta. La reacción en realidad, es el conjunto de la conversión de un mol de triglicérido a un mol de diglicérido, que a su vez se convierte en monoglicérido el cual libera glicerol. Sin embargo, en las tres reacciones se libera un mol de monoalquiléster (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009) (Esquema 2).

Los aceites vegetales y las grasas animales son mezclas de ésteres de ácidos monocarboxílicos con el glicerol o glicerina, un alcohol de tres carbonos con tres grupos hidroxilo (ver Esquema 1) normalmente conocidos como triglicéridos, los cuales pueden reaccionar en presencia de un alcohol de bajo peso molecular y de un catalizador generalmente básico (proceso conocido como reacción de transesterificación) que da como resultado una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerol (ver Esquema 1).

Las principales variables que alteran la reacción, específicamente el rendimiento y la conversión, son la calidad y el tipo de la materia prima, la cantidad y el tipo de alcohol, el sistema y la cantidad del catalizador y la temperatura. A continuación se explicará de manera breve la influencia de cada una en la reacción.

Esquema 2

Conjunto de reacciones reversibles para la producción de biodiésel (alcohólisis).



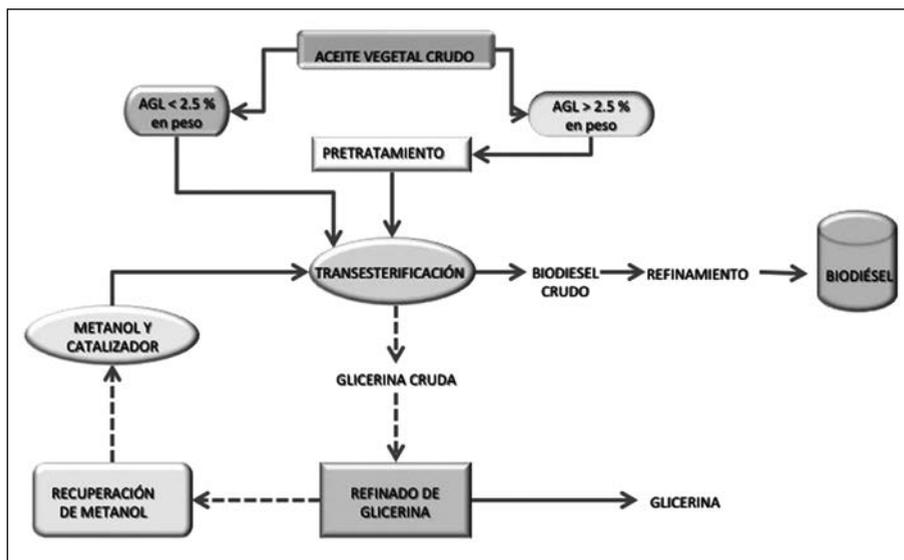
Proceso industrial de producción de biodiésel

Actualmente, el proceso de producción industrial de biodiésel catalizado por álcali se lleva a cabo como se muestra en la Figura 1, siempre y cuando los aceites o grasas no tengan un contenido mayor de agua del 2,5 % en peso del aceite dado que requieren un pretratamiento previo a la transesterificación para evitar la reacción indeseable de saponificación (ISTC, 2006).

Cuando es necesario un pretratamiento para la remoción de ácidos grasos libres se puede escoger entre varias alternativas: utilizar una destilación al vapor (Mittelbach M, 1998), extracción por alcohol (Turkay S, 1991) y una esterificación catalizada por ácidos (Zhang Y, 2008). En términos generales, la

destilación por vapor no es útil, ya que demanda altas temperaturas (mayores a 200 °C) y tiene una baja eficiencia. Por otra parte, como los ácidos grasos son muy poco solubles en los alcoholes se requieren grandes cantidades de alcohol, lo que eleva el costo del tratamiento. Por estas razones, el pretratamiento más adecuado para la remoción de ácidos grasos libres utiliza la catálisis ácida, que puede ser homogénea o heterogénea como se discutirá más adelante. Lo que ocurre es una esterificación catalizada por ácido sulfúrico del ácido graso libre, con la subsecuente remoción de agua. Sin embargo, niveles elevados de ácidos grasos libres exigen más de un paso de esterificación; en realidad, un procedimiento de tres pasos para su completa conversión a ésteres (Sheng M, 2008). Algunos investigadores han reportado el uso de resinas de intercambio ácidas para reducir la cantidad de ácidos grasos libres en aceites de fritura (Leung, Wu y Leun, 2010).

Figura 1
Producción de biodiésel industrial



Fuente: www.afdc.energy.gov

La obtención de biodiésel también se puede efectuar mediante otros procesos que emplean cosolventes inertes en el medio de reacción, los cuales facilitan los procesos de separación con la ventaja de que se pueden recuperar. Igualmente, se tienen procesos en condiciones supercríticas del metanol en las cuales no se emplean catalizadores, pero son tecnológicamente complejos y su costo es elevado (Saka S, 2001).

Materia prima

Para que el biodiésel pueda ser aplicado en motores y el procedimiento industrial de su obtención sea atractivo, el rendimiento de la reacción y la calidad y pureza del producto deben ser altos. Por esta razón, es importante que los aceites sean de alta pureza (refinados), con bajos niveles de impurezas tales como agua, gomas, material insaponificable (terpenos, esteroides, hidrocarburos, colorantes, metales, vitaminas, etc.) y ácidos grasos libres. Sin embargo, desde el punto de vista económico se requieren materias primas de bajo costo para que el procedimiento industrial de producción sea viable, por lo cual los aceites crudos, cebos y aceites residuales de fritura se vuelven atractivos siempre y cuando sean purificados previamente (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009). Estos aceites crudos generalmente contienen impurezas como fosfolípidos que producen lecitina un agente emulsionante. Normalmente, estos fosfolípidos se pueden remover de la reacción con un tratamiento por filtración de membranas, desgomado por tratamiento ácido de micelas y extracción con fluidos supercríticos, entre otros (Van Gerpen JH, 2002); (Liu GR, 2008). Es recomendable que se investiguen las características de las gomas presentes en los aceites antes de plantear cualquier procedimiento de purificación. Cada método tiene ventajas y desventajas que deben ser evaluadas previamente (Leung, Wu y Leun, 2010). Dentro de las impurezas más importantes que se deben controlar se encuentran la acidez y la humedad, lo que exige un control de calidad previo a la materia prima mediante la determinación del índice de acidez y el grado de humedad. El índice de acidez da cuenta de la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el aceite, los cuales mediante catálisis básica y a temperaturas superiores a 50 °C facilitan la reacción de saponificación y disminuyen el rendimiento y la calidad del biodiesel, siempre y cuando se encuentren en gran cantidad.

Se recomienda efectuar un precalentamiento si la muestra contiene una cantidad elevada de humedad y una saponificación si la acidez es mayor a uno, todo con el propósito de separar el aceite de buena calidad de las impurezas para la síntesis del biodiésel. Dentro de las posibles materias primas para la producción de biodiésel, se cuentan todas aquellas que contengan una cantidad importante de triglicéridos y sean fuentes renovables. Como posibilidades se consideran los aceites vegetales convencionales, entre los que figuran los aceites de semillas oleaginosas como la colza y el girasol, el aceite de soya y el aceite de palma, sobre todo en países tropicales (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009) y aceites alternativos no comestibles, que proceden de semillas o frutos de plantas que contienen aceite cuyo rendimiento puede ser superior

al 30 % en peso (Mohibbe Azam, 2005). Otros aceites útiles son el aceite de ricino y el aceite de higuera. También se han explorado algunos como el de piñón (*Jatropha curcas*) y el de sacha inchi (*Plukenetia volubilis*, Linneo). En la literatura se encuentra disponible una excelente revisión sobre la producción de biodiésel a partir de aceites no comestibles (A.E. Atabani, 2013).^{*} Los aceites de fritura usados son una alternativa económica en términos de costo de la materia prima y ayudan a una correcta disposición de estos residuos, evitando así mayor contaminación ambiental. Es importante aclarar que su utilización requiere una purificación preliminar, con el fin de disminuir la cantidad de residuos contaminantes que se forman en estos aceites debido a la cantidad de reacciones complejas que se llevan a cabo durante los procesos de fritura, como son la hidrólisis, la oxidación y la producción de radicales libres (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009). Finalmente, se encuentran las opciones biotecnológicas entre las que se tiene la producción de aceite a partir de microalgas, ya que las algas se adaptan fácilmente a cualquier territorio donde haya luz solar. Su ventaja estriba en que los aceites producidos por estos microorganismos son ricos en ácidos grasos poliinsaturados. De igual forma están los aceites provenientes de levaduras, los cuales están siendo estudiados en universidades de Brasil. Los aceites de origen animal suelen ser más económicos, pero tienen el inconveniente de que su disponibilidad es baja en comparación con los aceites vegetales, debido a que provienen del procesamiento de residuos de animales propios de la industria cárnica. Un trabajo interesante sobre la producción de biodiésel a partir de aceites originados en la industria de enlatados de pescado es el de J.F. Costa (2013), en el cual se describen las condiciones de reacción y el pretratamiento del aceite.

Alcohol

Gracias a numerosas investigaciones, se ha sabido que la reacción de producción de biodiésel se lleva a cabo en presencia de alcoholes con un grupo hidroxilo lineal o ramificado de no más de cinco carbonos en su cadena carbonada; incluso, se pueden emplear mezclas, especialmente cuando el alcohol se produce por procesos fermentativos (Nimcevic, 2000). Es claro que la longitud de la cadena lineal tiene un efecto directo sobre la reactividad, pues el grupo hidroxilo cada vez está más interno gracias a la flexibilidad de la cadena, lo cual disminuye la probabilidad de que choque con otros centros reactivos. Los alcoholes ra-

^{*} Al respecto se recomienda consultar *A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil* (2013), un artículo de revisión muy completo sobre los nuevos procesos de producción de biodiesel a partir de aceites de fritura.

mificados presentan el inconveniente de que reaccionan más lentamente que sus homólogos lineales, por lo cual generalmente no son tenidos en cuenta. Es importante anotar que cuanto mayor es la capacidad de reacción menor es la cantidad del alcohol requerida, por lo que representa un ahorro de dinero. En general, el metanol ha sido el alcohol preferido en la producción industrial del biodiésel gracias a su bajo costo y a su mayor reactividad. No obstante, se ha reportado que a pesar de sus bondades el metanol y el metóxido que se genera en el medio de la reacción son materiales peligrosos que pueden producir explosiones a causa de los vapores incoloros e inodoros que la volatilidad del metanol genera. Es importante que durante la producción del biodiésel las personas no entren en contacto con estos vapores (Ma F, 1999). Su gran inconveniente radica en que la producción industrial del metanol se hace a partir del gas de síntesis obtenido mediante la combustión parcial del gas natural, una fuente fósil muy cuestionada (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009). Por esa razón, el etanol es tenido en cuenta para la elaboración de biodiésel gracias a que puede ser producido a partir de fuentes renovables naturales. Asimismo, las propiedades del biodiésel obtenido a partir del etanol son de mejor calidad por su mayor poder calorífico y número de cetano. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la producción de biodiésel a partir del etanol requiere temperaturas mayores y que el etanol sea completamente anhidro (lo que eleva el costo de la producción), además de que la facilidad con la que se forman emulsiones hace mucho más difícil el proceso de separación de la glicerina (Meher, 2006). Se encuentra disponible una revisión de las tecnologías y de las características del biodiésel obtenido a partir de etanol como el aceptor etilo (Qiang Li, 2013).

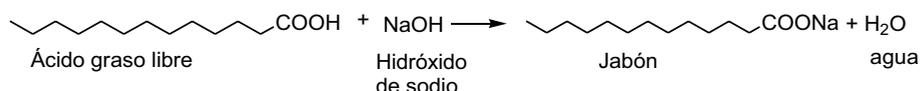
La producción de biodiésel con alcoholes de cadena carbonada larga es más difícil y podría necesitar rutas alternas de producción. Además de la reacción de transesterificación y los productos finales, los alcoholes de cadena carbonada larga no siempre tienen las propiedades requeridas para su aplicación en motores diésel, por lo que no es recomendable su producción. Siempre se recomienda determinar el valor óptimo de la relación molar alcohol/aceite por considerarse una variable que afecta directamente el rendimiento de la reacción, pues se sabe que al tener un exceso mayor que el necesario estequiométricamente para que la reacción se lleve a cabo (tres moles de alcohol por cada mol de aceite; ver Esquema 1), el rendimiento de la reacción aumenta hasta que se alcanza un valor crítico a partir del cual se afecta negativamente la producción de biodiésel, ya que este exceso del alcohol se sitúa en la interface glicerina/biodiésel, afectando así su separación (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009).

Catalizador

Los aceites vegetales y las grasas animales generalmente contienen pequeñas cantidades de ácidos grasos libres y de agua. En presencia de un catalizador básico como el hidróxido de sodio o el hidróxido de potasio, reaccionan fácilmente y generan moléculas de “jabón” (Esquema 3), una reacción indeseable pues disminuye el rendimiento de la reacción, dificulta la separación de fases entre la glicerina y los monoalquilésteres y demanda un gran consumo del catalizador, lo cual eleva los costos (Van Gerpen J, 2004).

Esquema 3

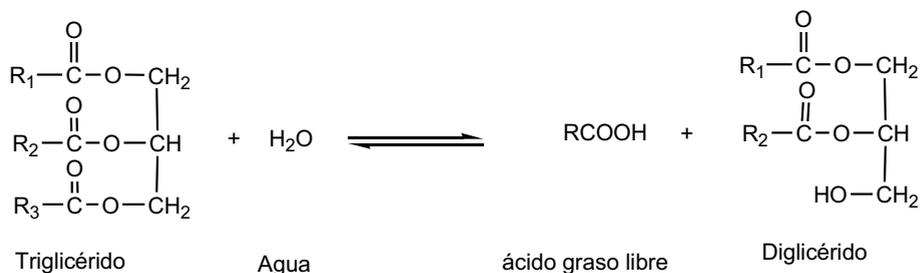
Reacción de saponificación de ácidos grasos libres



Por otro lado, el agua producida en esta reacción de transesterificación facilita la reacción de hidrólisis de los triglicéridos a diglicéridos y genera más ácidos grasos libres, lo cual disminuye la velocidad de la reacción y su rendimiento (Esquema 4) (Leung, Wu y Leun, 2010).

Esquema 4

Reacción de hidrólisis de los triglicéridos para formar diglicéridos y ácidos grasos libres



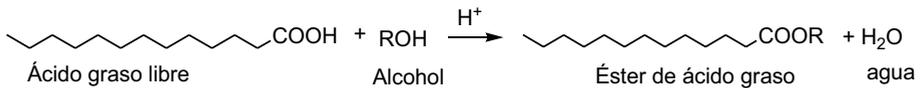
Fuente: Leung, Wu, y Leun, 2010.

En general, los catalizadores más empleados son catalizadores básicos, ácidos y enzimáticos. Sin embargo, los catalizadores químicos (ácidos o básicos) están disponibles tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009). Los catalizadores enzimáticos se han convertido en una opción muy interesante debido a que no se forman

moléculas de jabón y los procedimientos de purificación son más simples. Sin embargo, se requieren mayores tiempos de reacción y por ende su costo es más elevado, por lo cual no son atractivos comercialmente. Como alternativa se han creado los famosos “biocatalizadores”, los cuales se basan en la inmovilización de las células sobre partículas de biomasa y no requieren procedimientos de purificación y por ende su costo disminuye (Devanesan MG, 2007); (Matsumoto T, 2001); (Leung, Wu y Leun, 2010).

Por su bajo costo, los catalizadores ácidos y básicos son más empleados que los enzimáticos. Se sabe que un ácido graso libre puede reaccionar con un alcohol en presencia de un catalizador ácido para producir biodiésel, especialmente útil para aquellos aceites con un contenido elevado de ácidos grasos libres (Esquema 5) (Leung, Wu y Leun, 2010).

Esquema 5
Producción de biodiésel mediante catálisis ácida



Fuente: Leung, Wu y Leun, 2010

Como catalizador ácido se emplea ácido sulfúrico concentrado, pero esta reacción no se ha popularizado debido a que se requieren relaciones molares alcohol/aceite muy elevadas y los tiempos de reacción también son mayores que los empleados con catálisis básica (Soriano Jr NU, 2009). Los catalizadores básicos más utilizados son los hidróxidos de sodio y potasio por su bajo costo y porque requieren condiciones de reacción moderadas, como bajas temperaturas y presiones, lo cual hace que el procedimiento sea económicamente viable. Sin embargo, es importante tener en cuenta que se deben manipular adecuadamente ya que son sustancias muy higroscópicas y fácilmente adsorben agua. Además, durante la reacción entre el alcohol y el hidróxido se forma agua, factor negativo para el rendimiento de la reacción (Leung y Guo, 2006). Normalmente, se mezclan previamente el catalizador (hidróxido de sodio o de potasio) con el metanol para facilitar su proceso de disolución, lo cual genera metóxido de sodio (o de potasio) que se adiciona al aceite e inmediatamente se neutraliza y por esa razón se podría requerir mayor cantidad de catalizador (ISTC, 2006).

Finalmente, están los catalizadores heterogéneos sólidos, cuyo atractivo consiste en que se pueden filtrar fácilmente del medio de reacción disminuyendo así los procesos de lavado que elevan el costo del proceso de producción. Estos catalizadores cuentan con la ventaja de que no inducen la reacción de saponi-

ficación, razón por la cual la presencia de altos contenidos de ácidos grasos no afecta la reacción de producción de biodiésel, pero las reacciones son mucho más lentas (Leung, Wu y Leun, 2010). En la Tabla 3 se presenta un resumen de los diferentes sistemas catalíticos, con sus ventajas y desventajas de uso.

Tabla 3
Diferentes sistemas catalíticos empleados en la producción de biodiésel

Tipo	Ejemplo	Ventajas	Desventajas
Álcali homogéneo	NaOH, KOH	Buena actividad catalítica, bajo coste, cinética favorable, condiciones de operación sencillas.	Necesidad de bajo contenido de ácidos grasos libres, condiciones anhidras, saponificación, formación de emulsiones, volumen de producción de aguas residuales alto.
Álcali heterogéneo	CaO, CaTiO ₃ , CaO-CeO ₂ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , KOH/Al ₂ O ₃ , KOH/NaY, Al ₂ O ₃ /KI, zeolita ETS-10, K ₂ CO ₃ soportados sobre alumina/silica	No corrosivo, ambientalmente amigable, reciclable, no posee problemas de disposición final, alta selectividad, fácil separación, mayores tiempos de vida catalíticos.	Necesidad de bajo contenido de ácidos grasos libres, condiciones anhidras, saponificación, formación de emulsiones, volumen de producción de aguas residuales alto, razón molar entre alcohol aceite alta, temperaturas y presiones altas, inconvenientes de difusión, alto costo.
Ácido homogéneo	Ácido sulfúrico concentrado	Cataliza las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente; evita la saponificación.	Corrosión del equipo, mayor volumen de agua para la neutralización, dificultad para reciclar, tiempos de reacción elevados, necesidad de altas temperaturas, actividad catalítica débil.
Ácido heterogéneo	ZnO/I ₂ , ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ ; catalizador ácido basado sobre carbono, catalizador derivado de carbohidratos, fosfato de vanadilo, ácido níobico, zirconio sulfatado, Amberlist-15, nafión-NR50	Cataliza las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente, reciclable, ambientalmente amigable.	Baja microporosidad, dificultad de difusión, bajas concentraciones en los sitios de ácido, alto costo.
Enzimas	Cándida antártica fracción B Lipasa, <i>Rhizomucor miehei</i> lipasa	No hay formación de jabón, no hay problemas de polución, mayor facilidad de purificación.	Costoso; desnaturalización.

Fuente: Adaptado de Leung, Wu, y Leun, 2010

Condiciones de reacción

Las condiciones de reacción afectan su rendimiento y su velocidad. En un estudio reciente, se determinó que el precalentamiento del aceite antes del proceso de mezcla aumenta la velocidad de la reacción y disminuye el tiempo de duración (Leung D. G., 2006). Durante la transesterificación, se mezclan con el aceite precalentado el alcohol y el catalizador a una temperatura cercana al punto de ebullición del metanol (p. eb. 64,5 °C) para maximizar el rendimiento, con una presión baja (presión atmosférica) a fin de que no se evapore el alcohol (que va en un exceso estequiométrico) y la reacción se complete. Al final de esta se generan dos productos: la mezcla de monoalquilésteres (biodiésel) y glicerina que deben ser separados. La glicerina es más densa que el aceite, por lo que se puede separar por simple decantación y sedimentación de esta fase. Se deben monitorear excesos no adecuados de alcohol que afectan una correcta separación de las fases. Los tiempos de separación van desde unos cuantos minutos hasta horas y se recomienda dejar que la sedimentación se complete al menos por veinticuatro horas. Algunas veces es conveniente usar centrifugación para facilitar los procesos de sedimentación y separación. El biodiésel y la glicerina que se producen deben ser refinados, ya que contienen numerosas impurezas como alcohol, catalizador, aceite y jabón (J. S., 2007). Dentro de los procesos de purificación del biodiésel se encuentran: la neutralización, el lavado con agua, el lavado en seco con resinas de intercambio iónico y la extracción con membranas (Leung, Wu y Leun, 2010).

Cuando la reacción de transesterificación se lleva a cabo en presencia de catalizadores, se deben seleccionar cuidadosamente la temperatura, la presión el tiempo y la agitación. Esta última es especialmente importante al comienzo de la reacción, cuando se tienen dos fases entre el alcohol y el aceite (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009). Es conocido que la catálisis básica facilita que las condiciones no sean tan exigentes, mientras que la catálisis ácida requiere mayores tiempos y temperaturas más altas.

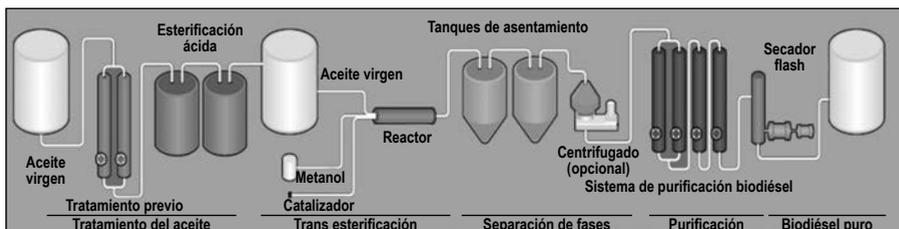
El tiempo de la reacción es un factor importante que incide en la velocidad y el rendimiento de la reacción. La conversión aumenta con el tiempo de la reacción, aunque se considera que un tiempo óptimo para alcanzar la conversión superior al 90 % en una reacción catalizada por bases es de noventa minutos aproximadamente, a partir del cual la conversión se mantiene constante. Tiempos muy prolongados pueden afectar negativamente el proceso, ya que pueden favorecer que la reacción inversa de formación de los alquilésteres se dé, regresando así a los triglicéridos de partida y permitiendo la reacción de saponificación (Freedman B, 1984); (Eevera T, 2009).

Según el tipo de alcohol, el rango óptimo de temperatura va desde los 50 °C hasta los 60 °C para evitar que se llegue al punto de ebullición del alcohol y que este se evapore. La temperatura influye de manera positiva en la reacción, ya que acelera su velocidad al permitir que las moléculas choquen entre sí favorablemente para que ocurra la reacción, pero se debe tener en cuenta que un exceso de calentamiento puede conducir a reacciones colaterales, como la saponificación.

En la Figura 2 se observa el resumen de un proceso productivo de biodiésel que combina la purificación de un aceite crudo, la reacción de transesterificación catalizada con álcali, el centrifugado y la refinación del biodiésel, con resinas de intercambio iónico, el secado y el almacenamiento del biodiésel en una planta de operación.

Figura 2

Proceso alternativo de producción de biodiésel a partir de aceites crudos



Fuente: <http://www.agronoa.com.ar/bflash/image/imagenes-noticias/esquema-biodiésel-salicornia.jpg>

Control de calidad del biodiésel

Dentro de las normas más importantes que se deben tener en cuenta para un correcto análisis del control de calidad de combustibles diésel se encuentran las normas establecidas por la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) y por el Comité Europeo para la Normalización (CEN).

Actualmente, la norma más importante que se debe tener en cuenta para combustibles diésel es la ASTM D 975, la cual da cuenta de los tipos de combustible diésel que hay, sus principales características y los métodos de ensayo que se deben llevar a cabo para determinar su calidad. Dentro de las propiedades analizadas con esta norma, se encuentran la tendencia al autoencendido, la viscosidad, la volatilidad, el desempeño a baja temperatura, la capacidad lubricante, la pureza y compatibilidad con materiales y el manejo seguro. Cada una

de estas se debe estudiar mediante un método recomendado y bajo una norma establecida (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009).

La norma EN 590 es una norma europea para combustibles diésel y aplicable al uso de combustible diésel en automotores cuyo contenido de biodiésel sea del 5 % en volumen. Es similar a la norma astm, pero con diferencias en cuanto al número de cetano, el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos, la densidad, el máximo contenido de agua y la contaminación total que se relaciona con el contenido de sedimentos. Las normas de calidad más difundidas en el mundo para el biodiésel son la ASTM D 6751 y la en 14214, las cuales han sido de vital importancia para el desarrollo comercial de este biocombustible e incluso han servido como base para el desarrollo de la normatividad interna de cada país; como por ejemplo, Colombia donde se regula la industria del biodiésel con la norma NTC 5444 (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009).

Práctica 1

Obtención de biodiésel a partir de aceites de fritura

Objetivos

- Estudiar el proceso de transesterificación en el laboratorio.
- Analizar en el laboratorio el proceso tecnológico del aprovechamiento de aceites residuales de fritura.
- Purificar y caracterizar fisicoquímicamente el biodiésel producido.

Introducción

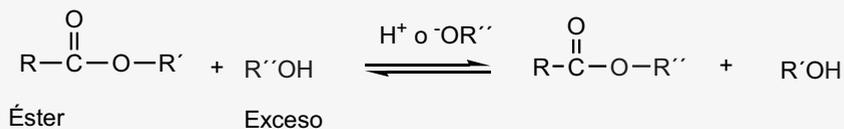
Con el crecimiento acelerado de la población y su consumo energético, la demanda de energía dentro de un par de décadas se incrementará hasta un 50 %, lo cual implica que se deben desarrollar metodologías alternativas para satisfacer estas necesidades de una manera responsable con el medio ambiente. Los biocombustibles son una alternativa para ello, con la ventaja de que disminuyen el impacto ambiental al no aportar gases significativamente al efecto invernadero, frente a las fuentes de energía no renovables provenientes del petróleo y se pueden aplicar a motores de vehículos con pequeñas adecuaciones tecnológicas (Carere, Sparling, Cicek, y Levin, 2008).

La definición más aceptada hoy en día para el biodiésel se basa en las especificaciones de la *American Society for Testing and Material Standards*, ASTM, que establecen que el biodiésel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga obtenidos a partir de lípidos de fuentes renovables, como aceites y grasas vegetales y animales con aplicación en motores de ignición (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría y Ríos, 2009); (Herrera y Vélez, 2008).

Aunque hay diversas rutas y formas de obtención de alquil ésteres, la forma más utilizada actualmente es la transesterificación de triacilglicéridos que implica la reacción de una mole de triglicérido con tres moles de alcohol de bajo peso molecular para que se produzcan tres moles de alquil ésteres y una mole de glicerina. La reacción de transesterificación, se desarrolla en una proporción molar de alcohol a triglicérido de 3 a 1 y en la metanólisis reaccionan un mol de triglicérido con tres moles de alcohol (aunque se añade una cantidad adicional de alcohol para desplazar la reacción hacia la formación del éster metílico). El triglicérido es el principal componente del aceite vegetal o la grasa animal. Además, la formación de la base de glicerina –inmiscible con los ésteres metílicos– juega un papel significativo en el desplazamiento de la reacción hacia la derecha y se logran conversiones cercanas al ciento por ciento. La glicerina resultante del proceso de transesterificación se puede aprovechar en la fabricación de jabones o como materia prima en otros procesos químicos que la requieran.

Esquema 6

Reacción de transesterificación con metanol catalizada por ácido o por metóxido de sodio o potasio



Fuente: el autor.

El biodiésel tiene una ventaja ecológica en comparación con el diésel de origen fósil, ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto de invernadero. Físicamente, es un líquido cuya coloración va desde un tono amarillo claro hasta uno oscuro y es prácticamente inmiscible con

el agua. Además, su viscosidad es similar a la del diésel que se obtiene del petróleo, con el que se puede mezclar y de esa manera reducir las emisiones contaminantes de los vehículos con motores de ciclo diésel.

El aprovechamiento de residuos vegetales o animales para generar energía es cada vez más común, sobre todo en la actualidad cuando el planeta se contamina a causa de los gases que emiten los vehículos y las industrias en general. Uno de esos combustibles biodegradables al tiempo que renovables y que pueden ser producidos de manera doméstica e industrial es el biodiésel, el cual se fabrica de manera sencilla con aceites vegetales o a partir del reciclado de grasas de los restaurantes. En esta práctica se recuperarán aceites de desecho de origen vegetal y se convertirán en biodiésel.

Imagen 1

Aspecto físico del biodiésel preparado a partir de aceite vegetal usado



Fuente: Soluciones prácticas, 2013

Protocolo

1. Determinar el índice de acidez y la humedad de la muestra de aceite.
 - a. Preparación de la muestra para índice de acidez: tomar 2 ml de aceite y agregar 8 ml de isopropanol titular con NaOH 0,05 N.
 - b. Humedad del aceite: pesar uno o dos gramos del aceite en una balanza de humedad.

2. Si el índice de acidez es mayor al 2,5 % en peso de la muestra, se debe hacer un pretratamiento que consiste en llevar a cabo una esterificación previa con ácido sulfúrico concentrado como catalizador y posteriormente, el aceite obtenido una vez lavado y secado se utilizará en los siguientes pasos.
3. Calentar a 40 °C la mezcla grasa-aceite (150 ml) durante 20 minutos y filtrarla para eliminar las partículas sólidas de materia no grasa.
4. El aceite se calienta a 40 °C y se combina en un balón equipado con un condensador, con una mezcla de hidróxido de sodio (2,78 g; 0,069 moles) previamente disuelto en metanol (112,65 ml; 2,78 moles). La temperatura se incrementa a 60 °C por 1,5 horas para llevar a cabo la reacción de transesterificación, verificando que no se suba la temperatura demasiado (Imagen 2).

Imagen 2

Reacción de transesterificación

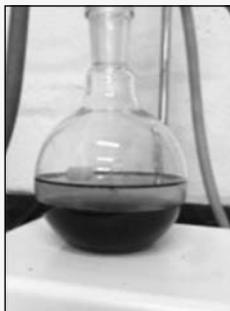


Fuente: Azcárate Gordillo, Botero Santa, Maldonado Tamayo y Villegas, 2013

5. Una vez finalizada la reacción, se debe enfriar el sistema a temperatura ambiente.
6. Transferir el contenido a un embudo de separación y agregar el 10 % en peso de agua.
7. Ajustar la solución a pH neutro si es necesario.
8. Dejar el sistema en reposo por un par de horas, hasta que se evidencie una buena separación y a continuación separe la fase de glicerina que se debe recuperar en otro Erlenmeyer y almacenar debidamente rotulado (imagen 3).

Imagen 3

Separación de fases (glicerina y biodiésel)



Fuente: Azcárate Gordillo, Botero Santa, Maldonado Tamayo y Villegas, 2013

9. El aceite obtenido se lava con una solución saturada de cloruro de sodio, se seca con sulfato de sodio anhidro y se incorpora un poco al embudo de separación que se debe dejar en reposo por 24 horas para permitir su correcta separación (imagen 4).

Imagen 4

Lavado y separación del biodiésel de la glicerina



Fuente: Azcárate Gordillo, Botero Santa, Maldonado Tamayo y Villegas, 2013

10. Filtrar el contenido obtenido.
11. Se determinan el porcentaje de humedad, los índices de acidez y saponificación, la densidad, la corrosión a la lámina de cobre, el pH, la viscosidad cinemática y la capacidad calorífica del biodiesel obtenido.
12. Comparar con la Norma NTC 5444.

Notas importantes

- No olvide determinar inicialmente el índice de acidez del aceite a recuperar y el porcentaje de humedad.
- Acidez mayor al 2.5% (mg KOH/g): no se puede usar, a menos que se cuente con equipos adicionales para la esterificación ácida. Esto representa costos más altos y una complicación operativa mayor para plantas medianas. Operaciones a realizar: tamizado, decantación, depósito, mezclado, neutralización, decantado/lavado y secado.
- Los análisis para determinar las propiedades del biodiésel se deben consultar en las normas ASTM y NTC (ver la sección *control de calidad del biodiésel*) y discutir en el informe si la muestra obtenida cumple con los parámetros para su comercialización.

Materiales

- Un adaptador para termómetro
- Un termómetro hasta 110 °C
- Dos pinzas pequeñas con nuez
- Una varilla de vidrio
- Un balón de 250 ml
- Un magneto
- Un condensador para reflujo
- Un embudo de separación con tapón
- Dos vasos de 200 ml
- Dos vidrios de reloj

Reactivos

- Aceite usado de fritura
- Agua caliente
- Sal común (cloruro de sodio)
- Metanol anhidro
- NaOH
- Sulfato de sodio anhidro
- Ácido sulfúrico concentrado

Equipos

- Dos planchas de calentamiento-agitación
- Una balanza

Cuestionario

1. ¿Cuál es la relación molar entre el alcohol y el aceite? (Asuma un peso molecular promedio para el aceite de 284,164 g/mol).
2. ¿Cuál es la concentración (en moles de catalizador/kg de aceite) del catalizador?
3. Este biodiésel preparado, ¿está dentro de parámetros de calidad para ser comercializado en Colombia? Justifique su respuesta.
4. ¿Cuál es el rendimiento crudo de la reacción de producción del biodiésel?
5. ¿Qué ajustes se podrían llevar a cabo para incrementar el rendimiento y la calidad del biodiésel obtenido?
6. Elabore un diagrama de flujo del procedimiento empleado con su respectivo balance de materia.



A grayscale photograph of a sunflower field. In the foreground, a dense field of sunflowers with dark centers and light petals stretches across the bottom. Behind the field, a wooden fence with horizontal planks runs across the middle ground. The background is a bright, overexposed area, possibly a field or sky. The word "Bioetanol" is centered in the middle of the image in a simple, black, sans-serif font.

Bioetanol

Aunque en general se considera que el principal gas causante del efecto invernadero es el dióxido de carbono (CO_2), se sabe que otros gases provenientes de la combustión de fósiles también aportan considerablemente al calentamiento global, razón por la cual los investigadores han optado por encontrar una manera eficiente de producir y utilizar otros combustibles de fuentes no fósiles renovables. Uno de estos combustibles es el bioetanol, especialmente porque ayuda a reducir las emisiones de CO_2 a la atmósfera (De Oliveria MED, 2005); (Govindaswamy S, 2007).

El etanol es el biocombustible más utilizado en el mundo. Se puede obtener de diversas fuentes como melazas, cereales, frutas, residuos agroindustriales (cáscaras) y también de material lignocelulósico residual (Akpan UG, 2005). El etanol mezclado con gasolina ha sido empleado en automóviles prácticamente desde su aparición (M., 2005).

Las materias primas para la obtención de etanol se clasifican en tres grandes grupos: etanol proveniente de azúcares reductores; etanol proveniente de almidón; y etanol proveniente de material lignocelulósico. Uno de los mayores obstáculos para la producción a gran escala del etanol derivado de fuentes renovables es la poca disponibilidad de estas materias primas, de las cuales la biomasa lignocelulósica es la más fácil de obtener y la de más bajo costo (Balat, 2011).

Si bien el interés mundial por los biocombustibles líquidos como el etanol es cada vez mayor, el alto costo de su procesamiento (mucho más alto que el de los combustibles fósiles) es uno de los impedimentos para que el mercado del bioetanol se amplíe. En el 2001, la producción mundial fue de treinta y un billones de litros y en el 2006 subió a treinta y nueve billones. Se espera que para el 2015 la producción alcance los cien billones de litros (Berg, 2001); (Taherzadeh MJ K. K., 2007); (Nibedita Sarkar, 2012).

Los mayores productores de bioetanol son Brasil y Estados Unidos, con una producción cercana al 60 %. Brasil obtiene el bioetanol de la caña de azúcar y Estados Unidos de cereales como el maíz y el trigo, principalmente. Sin embargo, se considera que no es conveniente ni sostenible obtener el etanol de estas fuentes por competir con su fin alimentario y por la volatilidad de su

costo (Nibedita Sarkar, 2012). Por las razones anteriores, las fuentes renovables no alimentarias como los residuos lignocelulósicos son una fuente importante y muy estimada en este sentido. Según algunas investigaciones, la producción mundial de etanol podría llegar a los cuatrocientos noventa y un billones de litros (muy superior a la actual) si se utilizan todos los residuos de cultivos por año (Kim S D. B., 2004).

Dentro de los residuos más valorados se encuentran los lignocelulósicos, que incluyen el serrín, las virutas de madera, las plantas y hierbas y el bagazo de caña, entre otros. Estos residuos son importantes por su bajo costo, alta disponibilidad y facilidad de procesamiento. Además, la producción de bioetanol ya ha sido bastante estudiada, una razón más para tener en cuenta estos residuos como materia prima (Cadoche L, 1989); (Duff SJB, 1996); (Nibedita Sarkar, 2012).

Posee ventajas y desventajas. Entre las primeras se cuentan mayor combustión, menor emisión de residuos y generación de empleo en el campo. Entre las segundas se tienen su mayor consumo (pues el etanol tiene un menor poder calorífico frente al petróleo), mayores emisiones de aldehídos y competencia con productos alimentarios como el maíz y la caña de azúcar, lo cual genera un encarecimiento de estos alimentos.

Obtención

Hay diversos caminos para la obtención de alcohol etílico a partir de fuentes naturales, pero en general se lleva a cabo mediante un proceso que consiste en una fermentación catalizada por levaduras en primer lugar y luego la destilación del alcohol. Como materias primas se pueden utilizar productos ricos en azúcares fermentables, así como almidón o material lignocelulósico, lo cual hace que cada proceso presente variaciones en costos, duración y rendimiento, según sea la fuente de obtención (Camps y Marcos, 2008).

Cuando se utiliza como fuente productos almidonados, hay que efectuar un tratamiento previo a la fermentación, ya que se deben formar los azúcares fermentables a partir del almidón, un proceso catalizado por enzimas que hace un poco más largo el proceso.

Proceso de obtención

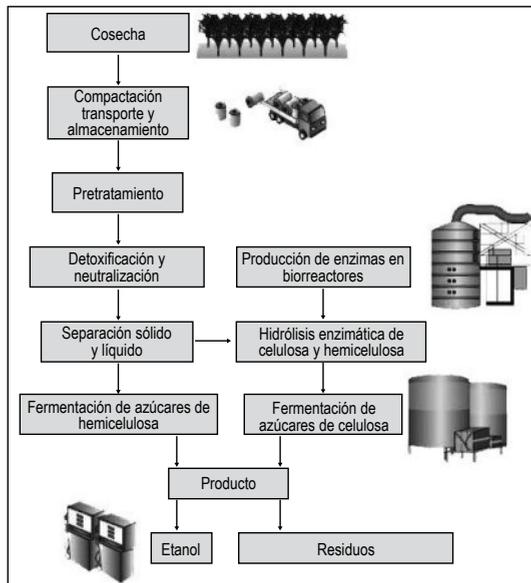
El etanol se puede obtener de dos procesos distintos: a partir de síntesis y a partir de la vía fermentativa de fuentes naturales, como se mencionó anteriormente. Cuando el alcohol se va a aplicar en la industria, se utiliza la primera vía para

obtener una pureza del 99,9 % y si su empleo es en farmacéutica, perfumería y alimentación, es suficiente usar el alcohol proveniente de la fermentación, cuya pureza es del 99,5 %. El alcohol carburante con una pureza del 99,5 % se obtiene, entonces, de la fermentación (Camps y Marcos, 2008). De manera habitual, se utilizan fuentes ricas en azúcares reductores como la remolacha, la caña de azúcar y el trigo (Esquema 7).

Materia prima

Dentro de las materias primas que se pueden disponer para producir etanol a partir de residuos agroindustriales se encuentran el bagazo de cereal y la paja de arroz, producidos principalmente en Asia, mientras que Estados Unidos es el mayor productor de residuos de maíz del mundo (Kim S D. B., 2004). Los residuos agroindustriales también son utilizados para otros fines, como alimentación animal, combustible casero y materia prima en calderas. Su ventaja estriba en ser producidos alrededor del mundo en una cantidad suficiente para su explotación. Una desventaja para su aprovechamiento radica en que su composición –especialmente en su contenido de celulosa– varía según la región.

Esquema 7
Proceso de obtención de bioetanol a partir de fuentes lignocelulósicas.



Fuente: Miguel, 2008

Un ejemplo del gran volumen de producción de residuos en el mundo es el residuo del arroz, del cual se producen aproximadamente 900 millones de toneladas al año alrededor (Tabla 4). Este producto es quemado la mayoría de las veces para su disposición final y en un menor porcentaje para alimentación animal (Karimi K, 2006). La quema de residuos no es una buena práctica para eliminar los residuos ya que contribuye a la contaminación ambiental y acrecienta el efecto invernadero.

Tabla 4
Cantidad de residuos agroindustriales alrededor del mundo
en millones de toneladas al año

Residuo	África	Asia	Europa	América	Oceanía	Referencia
Paja de arroz	20,9	667,6	3,9	37,2	1,7	(Kim S D. B., 2004); (Balat M B. H., 2008)
Paja de cereal	5,3	145,2	132,5	62,6	8,5	(Kim S D. B., 2004)
Paja de maíz	0,0	33,9	28,6	140,8	0,2	(Kim S D. B., 2004)
Bagazo	11,7	74,8	0,01	87,6	6,4	(Kim S D. B., 2004)

Fuente: Nibedita Sarkar, 2012

Para el caso de los residuos del maíz, en los Estados Unidos un gran porcentaje es abandonado en el campo, mientras que una mínima parte es utilizada para alimentación animal y para procesamiento (Wati L, 2007); (Vlasenko E, 1997); (Chen Y, 2007); (Ogawa M, 2005); (Glassner D, 1999); (Banerjee S, 2010).

La paja de arroz es el residuo agroindustrial más abundante alrededor del mundo y potencialmente puede producir hasta 205 billones de litros de etanol al año. Esta materia prima está constituida por material lignocelulósico, un carbohidrato polimérico que contiene unidades de lignina, celulosa y hemicelulosa. La celulosa, a su vez, es un homopolímero de la glucosa, de tipo cristalino, con uniones entre las unidades de glucosa del tipo β -1,4 glicosídicas.

Por otra parte, la hemicelulosa es un heteropolímero altamente ramificado, constituido principalmente por unidades de D-xilosa, D-arabinosa, D-glucosa, D-galactosa y D-manosa. La lignina se encuentra unida a estos dos polímeros y su principal función es repeler los microorganismos (Peiji G, 1997). Se trata de un polímero tridimensional constituido por la unión de ácidos y alcoholes fenilpropílicos a través de enlaces C-C y C-O-C (Figura 3) (J. L. , 1997). La composición química de los residuos varía considerablemente de acuerdo con la ubicación geográfica en la que son producidos (Tabla 5).

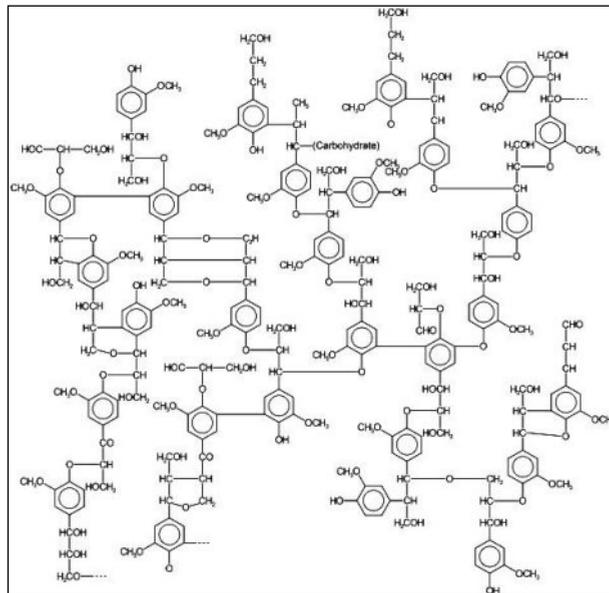
Tabla 5
Composición química de diferentes residuos agroindustriales

Residuo	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Proteína (%)	Cenizas (%)	Referencia
Paja de arroz	32-47	19-27	5-24	–	12,4	(Karimi K, 2006); (J. L. , 1997)
Paja de cereal	35-45	20-30	8-15	3,1	10,1	(Peiji G, 1997)
Paja de maíz	42,6	21,3	8,2	5,1	4,3	(Saha BC, 2006)
Bagazo	65	–	18,4	3	2,4	(Pandey A, 2000)

Fuente: Nibedita Sarkar, 2012

En general, las actividades que se llevan a cabo para el procesamiento de los residuos agroindustriales encaminados a la producción de etanol son en primer lugar, el pretratamiento, que separa la celulosa y la hemicelulosa de la lignina (Figura 3) y facilita el ataque posterior a estos polímeros para la producción de azúcares fermentables (hidrólisis) y en segundo lugar, la fermentación de estos azúcares.

Figura 3
Estructura química de la lignina



Fuente: Wikipedia, 2013

Pretratamiento

El pretratamiento es el procedimiento general que se efectúa con el fin de hacer más accesible la biomasa a los procesos posteriores para la producción de etanol, lo cual permite cambios en la estructura cristalina y en la composición química de la matriz lignocelulósica que facilitan los procesos posteriores de hidrólisis y fermentación de los monosacáridos (Demirbas, 2005); (Sanchez ÓJ C. C., 2008). La materia prima para la obtención de etanol consta principalmente de material lignocelulósico que proviene de una matriz de celulosa con lignina y entrecruzada con cadenas de hemicelulosa cristalina y de difícil acceso para los tratamientos de hidrólisis. Sin embargo, el pretratamiento –que puede ser de tipo físico, químico, fisicoquímico o biológico– genera cambios en la estructura microscópica del complejo lignocelulósico y la convierte en un arreglo amorfo que facilita el acceso a la producción de monosacáridos, los cuales son aprovechados por los microorganismos para la producción del etanol (Mosier N W. C., 2005); (N. Sarkar, 2012).

Dentro de los principales pretratamientos que se tienen para la obtención del máximo rendimiento de monosacáridos sin que se formen subproductos que inhiban los microorganismos encargados de la hidrólisis o fermentación, se encuentran los tratamientos físicos, entre los cuales están la reducción mecánica de tamaño, la pirólisis y la irradiación con un haz de electrones o con microondas.

Reducción mecánica de tamaño

El primer paso hacia la obtención de etanol con éxito a partir de la hidrólisis y la fermentación de azúcares monosacáridos, es la reducción de tamaño por tratamiento mecánico ya sea por molido o triturado, dado que permite aumentar el área superficial de contacto de las partículas para la hidrólisis y disminuye la cristalinidad de la celulosa (Sun Y, 2003). Sin embargo, un exceso en la reducción de tamaño podría generar efectos adversos, puesto que se podrían formar agregados que facilitarían procesos de lixiviación y requerirían demandas energéticas superiores (N. Sarkar, 2012). El consumo energético depende particularmente del tamaño de partícula requerido al final del proceso, del tipo de materia prima que se va a utilizar (madera dura o blanda, fibras) y del porcentaje de humedad que presente al momento del procesamiento.

Pirólisis

En el proceso de pirólisis, la materia prima es degradada rápidamente mediante un calentamiento a temperaturas superiores a los 300 °C y genera gases como el hidrógeno y el monóxido de carbono a la vez que libera algo de carbono

residual, el cual es recuperado a través de un tratamiento con ácido diluido y agua. El lixiviado contiene carbono suficiente para facilitar el crecimiento y la reproducción de los microorganismos encargados del proceso de fermentación para la producción de etanol (Das P, 2004); (N. Sarkar, 2012).

Pretratamiento asistido por horno microondas y por irradiación con haz de electrones

Existen dos procedimientos que utilizan la radiación de microondas para como pretratamiento de la materia lignocelulósica. El primero es de tipo térmico y el calor se genera por las vibraciones de los enlaces polares y del medio acuoso que lo rodea. Las zonas de calentamiento producidas conducen a la degradación de la estructura cristalina de la celulosa y a un proceso de hidrólisis autoinducido gracias al ácido acético derivado de los procesos de disrupción del complejo lignocelulósico. Por otra parte, se tiene el procedimiento no térmico el cual utiliza el cambio en la alineación del campo eléctrico generado por un haz de electrones, que hace que los enlaces polares vibren y se presente la disrupción de los enlaces en la estructura interna de la celulosa, facilitando así los procesos de degradación posterior tales como cambios en la estructura cristalina de la celulosa, depolimerización parcial de la lignina y la hidrólisis de la hemicelulosa (N. Sarkar, 2012).

Por otra parte, se encuentran los tratamientos químicos que utilizan agentes químicos para facilitar la disrupción del complejo lignocelulósico. Dentro de las posibilidades, se encuentra el uso de dióxido de carbono (CO_2), dióxido de azufre (SO_2), álcali, ácido diluido solventes orgánicos y amoníaco. Estos métodos son más sencillos y rápidos de llevar a cabo, con buenos rendimientos de conversión (N. Sarkar, 2012).

Pretratamiento ácido

Este procedimiento es uno de los más utilizados como pretratamiento para las materias primas lignocelulósicas, con el fin de liberar azúcares monosacáridos susceptibles de ser fermentados por los microorganismos (Balat M B. H., 2008); (N. Sarkar, 2012). Generalmente, se usan ácidos diluidos o concentrados, tales como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido nítrico y el ácido fosfórico. El más empleado de todos es el ácido sulfúrico, el cual genera buenos rendimientos de sacarificación. Las concentraciones más empleadas están en el rango de 0,1 % al 3 % y a temperaturas entre los 100 °C y los 200 °C. Este tratamiento origina la hidrólisis de la hemicelulosa especialmente. Uno de sus inconvenientes estriba en que genera subproductos como furfurales y derivados,

que inhiben el crecimiento microbiano, por lo que deben ser removidos del medio (Cardona CA, 2009); (Mosier N H. R., 2005).

Pretratamiento alcalino

En este tratamiento se utilizan hidróxidos de potasio, sodio, calcio y amonio para romper los enlaces de tipo hemicelulósico, liberando así cadenas de lignina y hemicelulosa que se solubilizan en el medio y hacen que la celulosa pierda cristalinidad por efecto del hinchamiento que sufre. La celulosa residual se puede emplear en otros procesos como la producción de papel y cartón. En general, en este proceso se utilizan temperaturas y presiones relativamente bajas, con tiempos prolongados comparados con otros pretratamientos (Cardona CA, 2009); (Mosier N W. C., 2005).

Pretratamiento con solventes orgánicos

Este procedimiento facilita el aislamiento de la lignina y minimiza la necesidad de utilizar la quema del licor al utilizar la mezcla de solventes orgánicos y agua y luego evaporar dichos solventes. Algunos ejemplos han utilizado ácido fórmico, mezclas de agua: alcohol y dióxido de carbono, así como , etanol, metanol, ácido acético, acetona y amoníaco (Zhao X, 2009).

Pretratamiento biológico

También es posible lograr la liberación de la celulosa al exponer el complejo lignocelulósico al ataque de microorganismos como los hongos responsables de la pudrición blanca, café y blanda (Sun Y, 2002); (Talebnia F, 2010). Se considera que el más efectivo es el hongo de la pudrición blanca ya que ataca la lignina y la celulosa, mientras que el hongo de la pudrición café ataca solo a la celulosa. El pretratamiento biológico permite la degradación de la lignina y la hemicelulosa. En general, se considera que el método es económico y bastante seguro, puesto que no requiere de procedimientos muy elaborados, químicos ni temperaturas elevadas, aunque sus bajos rendimientos impiden su masificación. En un reporte reciente, se demostró que el *Aspergillus terreus* redujo el contenido de celulosa en un 55 % mientras que el de lignina lo hizo en un 90 % del total del contenido de una matriz lignocelulósica de bagazo de caña de azúcar, liberando de manera efectiva el contenido de azúcares (Singh P S. A., 2008).

Finalmente, se encuentran los tratamientos fisicoquímicos, que como su nombre lo indica, combinan métodos químicos y físicos para la obtención de los azúcares fermentables a partir de la matriz lignocelulósica (N. Sarkar, 2012).

Método de la explosión de vapor o autohidrólisis

En este método se impacta la biomasa con vapor de agua a altas presiones y temperaturas (entre 30 y 50 bar, 160 °C-290 °C) por un corto período y posteriormente se detiene el proceso al descomprimir el sistema, facilitando de esta manera el ataque de la celulosa (Balat M B. H., 2008). En este momento, el vapor al expandirse dentro de la matriz lignocelulósica, hace que las fibras se rompan y se separen, permitiendo con ello que se liberen ácido levulínico, xilitol y los azúcares (Sanchez ÓJ C. C., 2008).

Método del agua caliente

Este método consiste en un pretratamiento que libera los azúcares de la matriz hemicelulósica mediante la utilización de agua por encima de la presión de saturación, de tal forma que la hemicelulosa se hidroliza. Los azúcares se liberan como oligómeros a una temperatura de alrededor de 200 °C y presiones por encima de 5 MPa por un período de cinco minutos. Su desventaja es la presencia de furfural y ácido carboxílico que no permiten la fermentación de azúcares; sin embargo, se obtiene xilosa en un 95 % y al ser un procedimiento limpio, es económicamente atractivo por su ecocompatibilidad (Talebna F, 2010); (2008); (Neves MA, 2007).

Explosión amoniaca de la fibra (Afex)

Este pretratamiento utiliza amoníaco líquido y la explosión de vapor de agua. En él, las fibras lignocelulósicas son expuestas a altas temperaturas y presiones seguido de una rápida descompresión, lo cual facilita el rompimiento de las fibras lignocelulósicas. En este procedimiento no se producen compuestos inhibitorios de la fermentación; sin embargo, no es recomendable para materias primas con gran contenido de lignina, además de que no puede solubilizar muy bien la hemicelulosa. De todas maneras, es mucho más rápido y eficiente comparado con otros métodos. Este método no libera directamente los azúcares, pero facilita el ataque enzimático de la hemicelulosa y la celulosa lo que eventualmente generaría azúcares. En este proceso es importante la recuperación del amoníaco para que sea viable tanto desde el punto de vista económico como ambiental, dado el alto costo del amoníaco (Mosier N W. C., 2005); (Sun Y, 2002); (Balat M B. H., 2008).

Método de explosión por dióxido de carbono (CO₂)

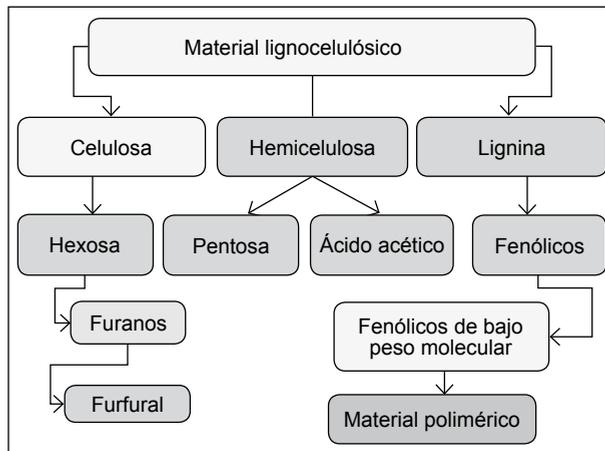
El método es muy similar a la explosión amoniaca de la fibra pero más costoso, aunque no se producen subproductos contaminantes para la fermentación y genera mayores rendimientos en la conversión (Hamelinck CN, 2005).

Pretratamiento químico. Hidrólisis de sustratos lignocelulósicos

El proceso por el cual los sustratos lignocelulósicos de carácter polimérico son convertidos en azúcares más simples que son fermentables por los microorganismos, se conoce como hidrólisis. Se puede llevar a cabo de muchas formas, pero las más comunes son la hidrólisis química (con ácidos concentrados o diluidos) y la hidrólisis enzimática. Los principales productos de la hidrólisis de la lignocelulosa son la xilosa, la manosa, el ácido acético, la galactosa y la glucosa (DE., 2003). La aplicación más importante de la xilosa es la posibilidad de ser convertida en xilol, un edulcorante importante a nivel tecnológico (AP, 1948). En la hidrólisis de la hemicelulosa se produce xilán, cuya degradación engendra los ácidos propiónico, acético, fórmico, metanol, la hidroxil-propanona, la 1-butanona, el 2-furfuraldehído y agua. Con alta temperatura y presión, la xilosa se puede convertir en furfural (AP, 1948). Por otra parte, la degradación de la hexosa produce 5-hidroximetil furfural (Ulbricht RJ, 1984) y la hidrólisis de la celulosa produce glucosa a través del intermediario glucán (Balat, 2011). Toda esta ruta de degradación se puede observar en el Esquema 8:

Esquema 8

Principales productos de la degradación del material lignocelulósico



Fuente: (Balat, 2011).

Hidrólisis química

En la hidrólisis química, el material lignocelulósico se expone a la acción de productos químicos (generalmente ácidos concentrados o diluidos) que facilitan la degradación de los polisacáridos celulosa y la hemicelulosa en azúcares mo-

noméricos que son fermentables. Generalmente, en este tipo de procedimiento el pretratamiento y la hidrólisis se llevan a cabo en un solo paso (Taherzadeh MJ K., 2007).

Hidrólisis con ácidos diluidos

Este proceso se efectúa a temperaturas y presiones elevadas y en tiempos de reacción muy cortos, lo que facilita su producción continua. El proceso involucra soluciones acuosas de ácido sulfúrico al 1 % en producción continua a temperaturas de alrededor de 488 K (Balat, 2011). En el proceso ocurren dos reacciones: en la primera la celulosa se degrada en azúcares y estos a su vez, en la segunda, se transforman en otros productos. Una gran desventaja del proceso estriba en que las condiciones que se ajustan para la primera reacción son aquellas que también facilitan la segunda, por lo cual muchos azúcares se degradan en otros productos indeseables (Demirbas, 2005).

La hidrólisis con ácidos diluidos ocurre en dos etapas que utilizan diferentes temperaturas para facilitar la conversión de la hemicelulosa y de la celulosa. En la primera etapa, se utilizan temperaturas bajas para maximizar el rendimiento de la conversión de la hemicelulosa y en la segunda se aumenta la temperatura para facilitar la degradación de la celulosa. En la primera etapa, se obtienen los azúcares de cinco carbonos y en la segunda –con condiciones más fuertes– los productos más resistentes constituidos por material celulósico se convierten en azúcares de seis miembros. Los rendimientos para los azúcares producidos van de moderados a buenos (50 %-89 %). Sin embargo, la producción de glucosa no supera el 50 %, por lo cual en este proceso de hidrólisis superar esta producción se convierte en todo un reto (Balat, 2011).

Hidrólisis con ácidos concentrados

En este procedimiento se lleva a cabo en primer lugar un pretratamiento con ácido diluido para liberar los azúcares de la hemicelulosa, seguido del secado de la biomasa y el tratamiento con ácido concentrado (70 %-90 %). Comparado con la hidrólisis con ácidos diluidos este proceso se efectúa en tiempos más prolongados, pero con la ventaja de que permite la conversión casi total de la celulosa a glucosa y de la hemicelulosa a azúcares de cinco carbonos sin el problema de la degradación a otros compuestos.

Pretratamiento biológico. Hidrólisis enzimática

Como se dijo anteriormente, el paso crítico de la producción de etanol está en la sacarificación; es decir, la producción de azúcares a partir de los complejos

poliméricos (N. Sarkar, 2012). En comparación con el método químico, el método enzimático ofrece diversas ventajas, como son el empleo de condiciones de reacción mucho más suaves y ser ambientalmente amigable al no producir subproductos tóxicos. Entre las condiciones que requieren las celulasas están temperaturas en el rango de los 40 °C-50 °C y pH entre 4 y 5. Para el caso de las xilanasas, se han reportado temperaturas cercanas a los 50 °C. Su desventaja es el alto costo, además de que son muy específicas para cada sustrato lo cual hace que el proceso para cada enzima sea altamente definido. Las enzimas celulasas, en general, consisten de endoglucosidasas, exoglucosidasas y β -glucosidasas. El papel de las endoglucanasas es atacar las regiones de baja cristalinidad de la celulosa; la exoglucanasa, por su parte, remueve las unidades finales de cadena libres de celubiasa y las unidades de celobiosa son hidrolizadas por las β -glucosidasas. Las enzimas hemicelulíticas son mucho más complejas y comprenden una variedad de enzimas entre las que se cuentan las endo-1,4- β -D-xilanasas, las exo-1,4- β -D-xilocuronidasas, las α -L-arabinofuranosidasas, las endo-1,4- β -D mananasas, las β -manosidasas, las acetixilanesterasas, las α -glucuronidasas y las α -galactosidasas.

Dentro de los microorganismos capaces de producir la enzima celulasa se encuentran varias especies de *Clostridium*, *Cellulomonas*, *Thermonospora*, *Bacillus*, *Bacteriodes*, *Ruminococcus*, *Erwinia*, *Acetovibrio*, *Microbispora* y *Streptomyces*. Del mismo modo, algunos hongos como *Trichoderma*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Phanerochaete*, *Humicola* y *Schizophillum* sp tienen la capacidad de producir esta enzima (N. Sarkar, 2012).

Muchos factores afectan el rendimiento de la hidrólisis de la lignocelulosa para producir azúcares. Entre los más importantes se encuentran la temperatura, el pH, la velocidad de mezcla, la concentración del sustrato, la cantidad de enzima celulasa utilizada y la adición de surfactante, lo cuales facilitan la acción de las enzimas al atrapar a la lignina y evitar interacciones indeseadas entre las enzimas y la lignina. Hay muchos estudios disponibles en la literatura sobre el empleo de la hidrólisis enzimática para la producción de azúcares a partir de biomasa celulósica (Balat, 2011); (N. Sarkar, 2012).

Fermentación

En general, el proceso de producción de alcohol a partir de la materia lignocelulósica sacarificada se lleva a cabo con ayuda de gran variedad de microorganismos. Sin embargo, uno de sus inconvenientes es la ausencia de un microorganismo capaz de efectuar el proceso de fermentación de los dos tipos de azúcares de

cinco y seis miembros para producir etanol con rendimientos elevados, transformar una variedad de sustratos y tolerar condiciones exigentes dentro de las que se incluyen concentraciones de etanol elevadas. Normalmente, esto solo es posible con microorganismos producidos a partir de ingeniería genética (N. Sarkar, 2012); (Balat, 2011).

Se conocen varios procesos para la obtención de etanol a partir de la materia lignocelulósica hidrolizada. El primero de ellos (conocido como SSF, por sus siglas en inglés) consiste en una sacarificación y fermentación simultáneas. El otro se conoce como hidrólisis y fermentación separadas (SHF, por sus siglas en inglés). Se considera que el proceso SSF es superior en producción de etanol gracias a la mayor conversión de xilosa a xilitol, además de ser económicamente atractivo al evitar la separación de las reacciones en distintos contenedores y no presentar inhibición de la producción de etanol por la acción de subproductos generados. Sin embargo, resulta difícil su optimización al basarse la efectividad de las enzimas en diferentes temperaturas en cada evento (Balat M B. H., 2008); (Balat, 2011); (N. Sarkar, 2012).

Existen otros procesos conocidos como conversión microbiana directa (DMC) y sacarificación y cofermentación simultáneas (SSCF). En el primer procedimiento, la hidrólisis de la biomasa y la fermentación se llevan a cabo en el mismo reactor. Algunos microorganismos efectúan la producción de etanol a partir de celulosa a través de monocultivos o cocultivos, tales como el *Clostridium thermocellum* y los hongos *Neurospora crassa*, *Fusarium oxysporum* y *Paecilomyces* sp. Sin embargo, en este procedimiento los rendimientos de producción de etanol son muy bajos y requieren tiempos muy largos de producción (entre tres y doce días). En el caso de la SSCF, los microorganismos tienen que ser compatibles especialmente con el pH y la temperatura. Dos microorganismos reportados como adecuados para este procedimiento son *Candida shehatae* y *Saccharomyces cerevisiae*.

Dentro de los microorganismos más utilizados se encuentran *S. cerevisiae*, *E. coli*, *Zymomonas mobilis*, *Pachysolella tannophilus*, *C. shehatae*, *Pichia stipitis*, *Candida brassicae* y *Mucor indicus*, entre otros. De todos, los más conocidos son *S. cerevisiae* y *Z. mobilis*, aunque el primero no pueda fermentar el principal azúcar de cinco miembros (xilosa) del producto hidrolizado. Mediante ingeniería genética, se han modificado microorganismos y mejorado en consecuencia la capacidad de producción del etanol, incrementando así los rendimientos y los tipos de sustratos que se pueden utilizar. Por nombrar algunos se encuentran *P. stipitis* BCC15191, *P. stipitis* NRRLY-7124 y *E. coli* recombinante KO11, entre otros.

Práctica 2

Producción de etanol a partir de residuos de frutas

Objetivos

1. Analizar los principios que rigen el proceso de fermentación de azúcares.
2. Aislar y caracterizar el etanol producido en el proceso de fermentación.

Introducción

Debido al incremento en el precio de los productos derivados del petróleo y a la inminente escasez que se avecina en los próximos años, la humanidad se ha visto en la obligación de buscar biocombustibles como alternativa a esta problemática y disminuir a su vez el impacto ambiental que se genera cuando se utilizan combustibles fósiles.

Dentro de las alternativas se encuentra el etanol, el cual puede ser obtenido a partir de la fermentación de productos con alto contenido de azúcares producto de un proceso de hidrólisis de polisacáridos como la celulosa y la hemicelulosa.

Actualmente, la producción mundial de etanol se basa en la fermentación de azúcares provenientes de la caña de azúcar, el maíz y cereales como el arroz y el trigo. Sin embargo, el incremento dramático de la demanda de este combustible y la necesidad de obtenerlo a partir de fuentes que no compitan con la demanda alimentaria, han hecho que se exploren otras alternativas para su producción.

Dentro de estas se encuentra la posibilidad de utilizar material lignocelulósico proveniente de diversos cultivos y residuos de madera, aunque continúa siendo un reto debido a los altos costos de producción y los bajos rendimientos obtenidos.

Uno de los microorganismos más empleados para la producción de etanol a partir de azúcares es *S. cerevisiae*, el cual debe ser previamente acondicionado al medio de reacción para que lleve a cabo de manera exitosa su proceso.

En esta práctica se pretende efectuar el proceso de fermentación de los azúcares provenientes de los residuos de diferentes frutas (imagen 5) para la producción de etanol y su posterior separación por destilación sencilla.

Imagen 5

Fermentación de azúcares provenientes de material lignocelulósico



Fuente: <http://www.bioenercel.com/consorcio/subproyectos/fermentacion/>. Visitada en 30/07/2012

Materiales

- Un balón de fondo plano de 250 ml
- Un condensador para destilación
- Un adaptador para destilación
- Dos mangueras
- Dos soportes universales
- Un adaptador para termómetro
- Un termómetro hasta 110 °C
- Dos pinzas pequeñas con nuez
- Dos perlas de ebullición
- Una varilla de vidrio
- Un recipiente de vidrio de cuatro litros
- Dos Erlenmeyer para fermentación
- Un equipo de filtración al vacío

Reactivos

Para fermentar dos litros de solución:

- 300 g de residuos orgánicos de frutas
- 500 ml de jugo de caña
- 160 ml de jugo de limón
- 340 g de sacarosa
- 1 g de levadura (*Sacharomyces cerevisiae*) activada
- 690 ml de agua
- 4,5 g de fosfato dibásico de potasio
- 4,5 g de nitrato de amonio

Equipos

- Una plancha de calentamiento-agitación
- Una balanza
- Una manguera
- Un embudo de boca ancha
- Una espátula
- Papel indicador
- Cámara de Ni-Bauer

Protocolo de la fermentación

1. Activar la levadura durante una hora, inoculándola y calentándola en el recipiente a 35 °C.
2. Esterilizar el recipiente de la fermentación en autoclave.
3. Lavar y desinfectar los residuos de frutas.
4. Mezclar todos los componentes con la levadura activada en el recipiente de cuatro litros y tapar muy bien (para iniciar proceso de fermentación) con trampa de agua para atrapar el CO₂ eliminado.
5. Dejar en reposo a temperatura ambiente en un lugar limpio y fresco hasta que cese el burbujeo (tres a cuatro días). Pesar el contenido

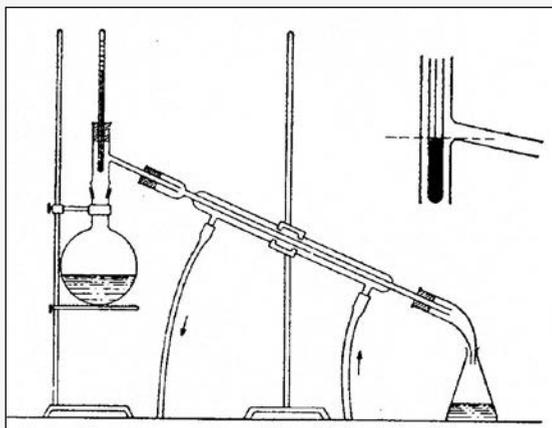
total desde el tiempo inicial (t_0) y cada dos horas (t_i) y registrarlo en su cuaderno de apuntes.

6. Registrar la pérdida de CO_2 a medida que se lleva a cabo el proceso de fermentación.
7. Tomar alícuotas de un mililitro del sustrato cada dos horas, hacer el conteo de levaduras en la cámara de Ni Bauer por los tres o cuatro días y registrar el valor frente al tiempo de fermentación.
8. Tomar pH al inicio y al final del proceso.

Protocolo de la caracterización del etanol

9. Filtrar la solución antes de transferir al balón.
10. Transferir 100 ml de la solución fermentada al balón de 250 ml y armar el montaje de destilación (Figura 4).
11. Iniciar el proceso de destilación.
12. Determinar el porcentaje de alcohol de la solución fermentada a partir de la cantidad de alcohol obtenida después de la destilación.

Figura 4
Montaje para destilación sencilla



Cuestionario

1. Elaborar la curva de porcentaje de masa perdida versus tiempo.
2. Elaborar la curva de m_t/m_o vs t (cinética de formación de dióxido de carbono).
3. Elaborar la curva de la cinética de crecimiento de la levadura.
4. Escribir las ecuaciones de la reacción de fermentación de los azúcares producidos a partir de la hidrólisis de sustratos de frutas y verduras.
5. ¿Cuáles son las condiciones óptimas para la producción de etanol a partir de la fermentación facilitada por *S. cerevisiae*?
6. Determinar el grado de alcohol y la pureza del etanol obtenido.
7. Determinar el índice de refracción y la concentración obtenida en la mezcla final de fermentación.
8. Describa y diseñe un diagrama de flujo para la producción de etanol a escala industrial de la producción de etanol a partir de residuos lignocelulósicos.



Biogás



La descomposición anaerobia (sin oxígeno o nitratos) de la materia orgánica, produce un gas combustible con una composición que presenta una alta cantidad de gas metano (CH_4 , en un 60 %-70 %), seguido de dióxido de carbono, (CO_2 , 30 %-40 %) y otros gases en menor proporción (menos del 1 %) tales como oxígeno (O_2), hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S). Este gas tiene una capacidad calorífica de aproximadamente 5.500 kcal/m^3 , útil para la producción de energía a través de plantas eléctricas con ayuda de turbinas u otros generadores debidamente adaptados para ese fin. Las instalaciones que se usan para la producción de este gas se conocen como plantas de biogás o reactores anaerobios.

La reacción que genera este gas consiste en una fermentación en la cual actúan como catalizadores ciertos microorganismos (bacterias específicas) y se reduce la carga orgánica. Se descubrió en el siglo XVIII durante la observación del gas que se producía en lagos y pantanos con aguas estancadas. En el siglo XIX se relacionó este tipo de reacciones a un proceso microbiológico.

En Gran Bretaña, en el siglo XIX se utilizó para la producción de electricidad el gas producido en una gran fosa. Durante las dos guerras mundiales muchos granjeros produjeron gas en pequeña escala a partir de la fermentación de estiércol, para cocinar y obtener fertilizante para sus cultivos. En países como Taiwán, Tailandia, Kenia, Sudáfrica y China, se han construido muchos de estos digestores para el autoconsumo.

Este tipo de aprovechamiento de residuos, permite tratar el fango de depuradoras biológicas, aguas residuales de industrias y municipios, residuos orgánicos industriales y municipales y residuos agrícolas y ganaderos para generar gas combustible y un producto fertilizante que puede ser utilizado como abono para los cultivos.

Con el fin de obtener energía de manera eficiente, el gas se debe refinar para eliminar todos los gases diferentes al metano (especialmente el sulfuro de hidrógeno, pues es corrosivo y puede deteriorar el equipo de producción y de cogeneración), partículas metálicas y agua. Una vez que se purifica el metano, se obtiene un gas incoloro e inodoro más liviano que el aire (lo cual evita que

se favorezca el efecto invernadero). Su capacidad de generar energía ha sido calculada en 5 kWh/Nm³.

El biogás es considerado un subproducto del proceso de degradación de la materia orgánica (fermentación) al igual que el fertilizante que se produce, por lo cual es un valor agregado del proceso. La cantidad de gas metano presente en el biogás depende principalmente de la materia prima empleada y de las condiciones de degradación.

En la Tabla 6 se observa la materia prima utilizada, el tiempo de fermentación y la cantidad de metano que se puede obtener, de acuerdo con datos reportados por Camps y Marcos (2008).

Tabla 6
Contenido de gas metano en el biogás resultante de la fermentación de diversos sustratos

Material	Duración de la fermentación (días)	Gas metano (%)
Estiércol de vaca	115	80
Estiércol de cerdo	115	81
Hojas de remolacha	120	80
Hierba	80	81
Paja 30 mm de longitud	14	85
Paja 2 mm de longitud	24	84

Fuente: Camps y Marcos (2008).

Existen dos métodos de producción de biogás: el método húmedo y el método seco. En el primero, el sustrato tiene un contenido de materia seca máximo del 15 %. En el segundo, la materia seca es del 25 %, con mayor rendimiento de energía pero menor facilidad operativa (Camps y Marcos, 2008).

Fermentación anaerobia

En este proceso intervienen diferentes tipos de bacterias que caracterizan tres fases, las cuales ocurren de manera consecutiva: la hidrólisis, la acidogénesis y la metanogénesis, organizadas en cuatro etapas: la hidrolítica, acidogénica, acetogénica y metanogénica. El desarrollo de estas etapas está determinado por la composición química del sustrato y su naturaleza, razón por la cual la presencia de sustancias extrañas fácilmente altera su desarrollo. Por ejemplo, si las bacterias responsables de la degradación de los ácidos tienen algún inconveniente para reproducirse, se acumularía un exceso de ácidos que afectaría de manera negativa la reproducción de las bacterias responsables de la producción

de metano. En general, este proceso es lento si lo comparamos con la degradación aeróbica, ya que se requieren varias semanas para completar de manera satisfactoria la degradación.

Etapa hidrolítica

A través de un proceso enzimático extracelular (utilizando enzimas hidrolíticas), las bacterias hidrolítico-acidogénicas degradan moléculas orgánicas complejas como lípidos, proteínas y carbohidratos en moléculas fácilmente degradables, como ácidos grasos de cadena larga, aminoácidos, alcoholes, azúcares, etc.

Etapa acidogénica

Los compuestos que se obtuvieron en la etapa anterior se transforman en ácidos grasos de cadena corta, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido valérico. Las bacterias que normalmente se encuentran en los reactores son *Enterobacterias*, *Streptococo*, *Butyrivibrio*, *Propionobacterium*, *Clostridium*, *Bacteroides*, *Ruminococos*, *Bifidobacterium* y *Lactobacillus*, entre otras.

Etapa acetogénica

En esta etapa se degradan las moléculas intermediarias obtenidas anteriormente en ácido acético, hidrógeno y CO₂. Los microorganismos que actúan en esta etapa son las bacterias acetogénicas, tales como *Syntrophobacter wolinii*, capaz de degradar el ácido propiónico, y *Syntrophomonas wolfei*, que descompone el ácido butírico. Las bacterias homoacetogénicas que pertenecen a los géneros *Acetobacterium*, *Clostridium*, *Eubacterium*, *Acetoanaerobium* y *Acetogenium*, se incluyen en este grupo y son las responsables de producir ácido acético a partir de hidrógeno y dióxido de carbono.

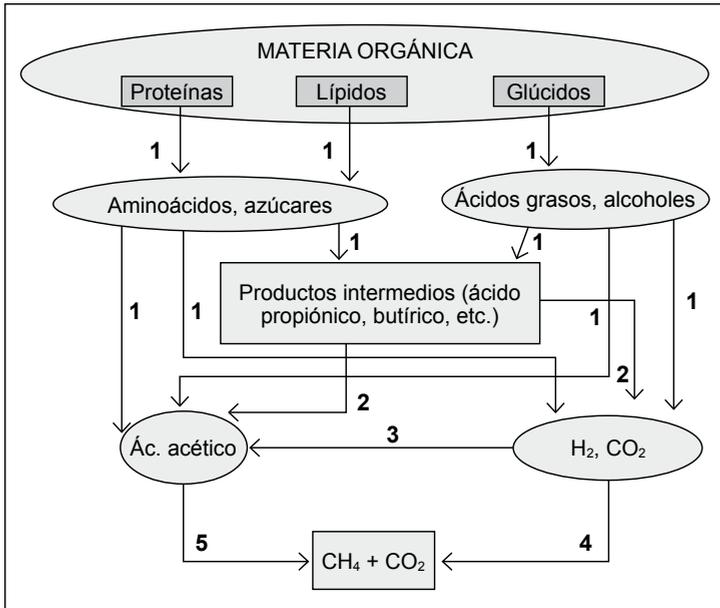
Etapa metanogénica

Es la etapa final del proceso y en ella el ácido acético y el hidrógeno son convertidos a metano y dióxido de carbono. En esta fase intervienen dos tipos de microorganismos: las bacterias metanogénicas acetoclásticas, que degradan el ácido acético y las bacterias metanogénicas hidrogenófilas, que degradan el hidrógeno. Aproximadamente un 70 % del metano producido es convertido mediante la acción de bacterias metanogénicas acetoclásticas de los géneros *Methanosarcina* y *Methanotherix*. Dentro de las bacterias metanogénicas hidrogenófilas se encuentran *Methanobacterium*, *Methanococos*, *Methanobrevibacter* y *Methanogenium*.

Esquema 9

Producción de biogás a partir de materia orgánica.

Las poblaciones bacterianas involucradas son: 1) bacterias hidrolíticas-acidogénicas; 2) bacterias acetogénicas; 3) bacterias homoacetogénicas; 4) bacterias metanogénicas hidrogenófilas; 5) bacterias metanogénicas acetoclásticas



Fuente: Elena Campos 2012.

Purificación del biogás obtenido

Las principales razones para purificar el gas metano del biogás obtenido del proceso de fermentación se deben principalmente a las necesidades de los accesorios en los cuales se utilizará la energía que se produzca (Osorio y Torres, 2009).

La purificación consiste fundamentalmente en la remoción de todos los gases y la polución presentes en la mezcla. Uno de los métodos de eliminación de dióxido de carbono se conoce como adsorción con presión oscilante (PSA, por sus siglas en inglés), en el cual se utiliza carbón activado o tamices moleculares, absorciones químicas, físicas y biológicas, solventes orgánicos, separación criogénica y separación por membrana.

Los lodos de depuración de aguas contienen un alto porcentaje de azufre, lo que dificulta su disposición final por combustión pues se genera SO₂, un gas

asociado a la lluvia ácida y a problemas de contaminación. La remoción del sulfuro de hidrógeno mejora la calidad del gas combustible y evita problemas de contaminación posteriores. Normalmente, se utilizan agentes químicos que absorben este gas por contacto a través de torres empaquetadas o por atomización. Los agentes químicos más utilizados para este fin son los hidróxidos, especialmente el hidróxido de sodio y el hipoclorito de sodio. Este método ha demostrado ser eficiente en la eliminación de grandes cantidades de H_2S (aunque no en su totalidad) pero no tiene la capacidad de eliminar otros gases, por lo cual se necesitaría otra etapa de purificación con otra sustancia para removerlos (Osorio y Torres, 2009).

Tipos de digestores

Los digestores de la materia orgánica se pueden construir para uso industrial o casero y su operación puede ser por lotes o continua, aunque esta última es la preferida ya que hay una producción de energía continua por el biogás que se genera lo cual abastece la constante demanda que se presenta.

La configuración más empleada para el diseño de reactores es aquella que utiliza la agitación continua, ya que permite que el contenido esté totalmente mezclado. Sus efluentes podrían contener algo de la materia orgánica que se adiciona al reactor sin reaccionar y algo de los microorganismos aún vivos. Esto representa un problema, comoquiera que se prefiere que la población microbiana activa permanezca en el reactor y no se escape por el efluente. Para solucionar este inconveniente, se han utilizado digestores de capa de cieno con flujo hacia arriba en los cuales los microorganismos forman sedimentos y reactores de película fija que utilizan soportes sólidos para fijar selectivamente a los microorganismos (J. Bu'lock, 1987).

Digestores de tecnología baja

En algunos estudios se ha demostrado que este tipo de digestores podría ser la solución en muchos países tropicales para disminuir enfermedades que se producen por aguas contaminadas, ya que permitiría hervir hasta tres litros de agua diarios por persona. Generalmente, se diseñan modelos de producción continua o semicontinua con materiales sencillos, económicos y de fácil acceso. En Asia particularmente, se han construido miles de dispositivos con respaldo de los gobiernos nacionales. Normalmente, no se usa calentamiento en estos reactores y su mezclado es manual.

Digestores discontinuos

Esta clase de reactores se ha utilizado con residuos que tienen una alta concentración de sólidos (20 %-40 %) lo cual dificulta el uso de sistemas de bombeo. Entre estos residuos, están los residuos de ganado vacuno con lecho de paja, residuos municipales, materiales de planta, excrementos de aves, etc. Para conseguir una producción de biogás cercana a la continuidad, se deben combinar varios reactores discontinuos con producción intercalada. La razón para que se utilice esta materia prima en estos reactores se debe a que los altos contenidos de agua exigen elevar mucho la temperatura de operación, lo cual a su vez aumenta los costos de operación.

Digestores con agitación continua

Este tipo de reactores se utilizan para materias primas con altos contenidos de humedad (2 %-10 % de sólidos). Las razones de su uso se basan en que permiten distribuir de manera homogénea el calor aplicado, ponen en contacto todos los componentes que entran al sistema y evitan que se acumulen sólidos no digeridos y natas o películas sólidas. El mezclado se puede llevar a cabo de manera mecánica o a través del burbujeo del gas cuando se recircula.

Normalmente, se utilizan contenedores para evitar que se pierdan los microorganismos que sedimentan y acumular el gas que se produce eventualmente. Se utilizan tanques de almacenamiento que tienen hasta la mitad en volumen del digestor. Algunas veces, estos no constituyen tanques aislados sino techos inflables o bolsas colectoras de butilo que hacen parte del digestor.

Digestores de flujo de tapón

El nombre de flujo de tapón se da a diseños tubulares que no son agitados, en los cuales la materia sólida se mueve de manera secuencial a través del digestor y la fracción líquida se mezcla rápidamente. Este diseño es fácil de construir, pero puede dar lugar a problemas de acumulación de películas y de materia orgánica por la ausencia de mezclado.

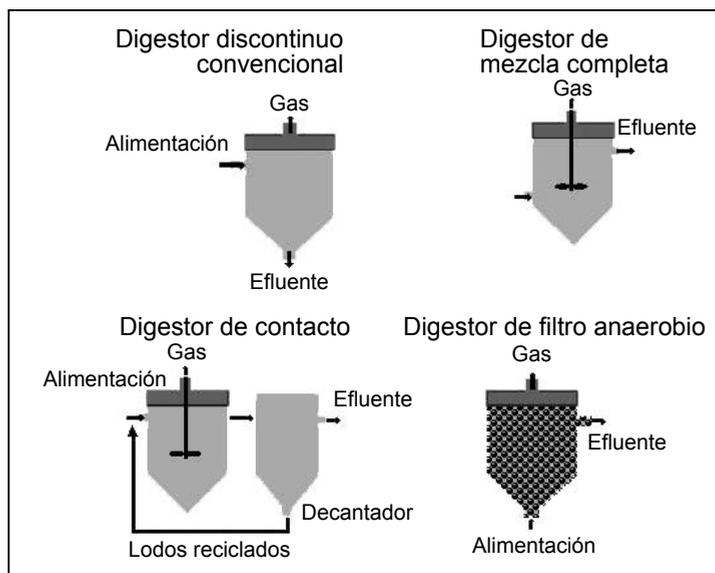
Digestores de filtro anaerobio

Este sistema se ha utilizado de manera extensa en el tratamiento de aguas residuales de agroindustrias y de residuos ganaderos. Las bacterias se encuentran fijadas a algún tipo de soporte inerte (plástico o cerámica) para formar una columna de relleno o una biopelícula en los intersticios. Estos digestores son

de dos tipos: de flujo irregular, con las bacterias atrapadas directamente en los intersticios con flujo ascendente; y de flujo regular y orientado verticalmente, conocido como de lecho fijo con flujo descendente.

Figura 5

Tipos de digestores utilizados en la degradación de la materia orgánica



Fuente: www.renovables.gob.mx

Reactores de lecho fluidizado

Aquí las bacterias están unidas a un soporte fijo constituido por pequeñas partículas de material inerte que forman una biopelícula y están fluidizadas gracias al flujo ascendente del fluido. En este sistema se recircula para lograr el caudal que permite la fluidización del lecho. Se aplica principalmente a aguas de tratamiento residual, especialmente de residuos ganaderos.

Reactor de lecho de fangos

En este sistema, las bacterias se mantienen unidas y flocculan (sedimentan) para mantenerse en el fondo. La velocidad del fluido ascendente es controlada con ayuda de un buen separador sólido (biomasa)/líquido/gas en la parte superior. Actualmente, se utiliza comúnmente el diseño *Uptake anaerobic sludge blanket* (UASB), para el tratamiento de aguas residuales de agroindustrias.

Materia prima para la digestión anaeróbica

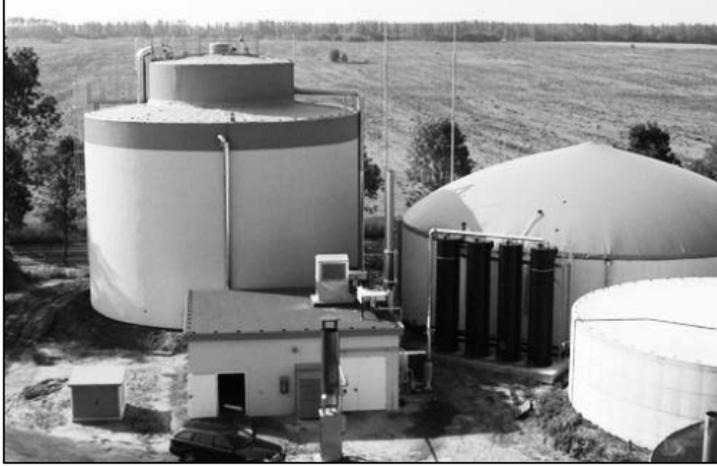
El primer criterio que se debe tener en cuenta para clasificar la materia que puede ser degradada es su contenido de sólidos totales (TS), cuyas categorías están en diferentes rangos (0,2 %-1 %; 1 %-5 %; 5 %-12 % y 20 %-40 % de TS). Este criterio permite saber si toda la materia sólida se puede solubilizar, pues puede haber materia sólida insoluble como arcilla, vidrio, etc. También es necesario saber si toda la materia seca es realmente biodegradable, dado que se puede presentar el caso de que haya materia inorgánica no biodegradable o incluso materia lignocelulósica no biodegradable por medios anaeróbicos, hasta un grado que se pueda determinar. Normalmente, se utilizan diferentes ensayos para determinar la materia orgánica degradable, como los sólidos volátiles (VS) en donde se calienta la materia orgánica hasta los 500 °C para convertirla en CO₂. Existen otros métodos, como la determinación del carbono orgánico total (TOC), la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno medida a los cinco días (DBO₅). (J. Bu'lock, 1987).

La composición química de estos residuos deberá contener fosfatos, nitrógeno y elementos traza que permitan un correcto crecimiento de la población bacteriana y provean la capacidad para retener el pH del medio a través de un efecto tampón; de lo contrario, deberán ser añadidos al reactor. Se requiere que la proporción no sea mayor de 40 a 1 de carbono a nitrógeno y que no se encuentre una cantidad significativa de compuestos inhibidores como amonio o metales pesados.

Dentro de los residuos que se consideran más adecuados para la digestión anaerobia dada su composición, se encuentran las aguas residuales de las industrias azucarera, cervecera y licorera. Los residuos vegetales y de la industria procesadora de estos también ofrecen materias primas adecuadas para la digestión. Las procesadoras de lácteos y los residuos de mataderos son igualmente importantes para este fin.

El estiércol producido a través de una actividad intensiva de cría es, asimismo, una fuente de materia prima importante, aunque se deben considerar los fuertes olores que se pueden producir y que afectan lugares aledaños. La biomasa agrícola como la paja, el bagazo de la caña de azúcar, los residuos del maíz, etc., son una fuente de materia prima que permite una adecuada digestión anaeróbica, además de que disminuyen el impacto ambiental y la polución producida por estos residuos.

Imagen 6
Planta de digestión anaeróbica para el tratamiento de residuos orgánicos de cultivos y de cría



Fuente: www.biodisol.com



Anexos

Sugerencias para la preparación de la práctica (Grande, 2013)

Prepare sus prácticas de forma regular y permanente. Analice y profundice en detalle aquellos aspectos teóricos que representen la base de lo que se va a estudiar, comprobar o reconocer. Consulte y resuelva las dudas, ya que estas solo contribuyen a las equivocaciones.

El material de la práctica se debe solicitar con tiempo y se confirmar que se tenga todo lo necesario para llevar a cabo de manera exitosa la experiencia. Se debe portar un cuaderno de laboratorio consignar en él los datos más importantes y relevantes de la práctica, cumpliendo así con las normas de las buenas prácticas de laboratorio.

También es importante que el trabajo sea siempre efectuado en equipo de forma que se contribuya a una cultura de sociedad y de trabajo en redes de cooperación que facilitan el trabajo y el aporte de resultados positivos.

Otras recomendaciones adicionales que se deben tener en cuenta son:

- Usar bata de laboratorio abotonada.
- Usar guantes de nitrilo.
- Usar gafas de seguridad.
- No usar sandalias ni chanclas.
- Usar zapatos cerrados antideslizantes.
- No usar vestidos cortos ni pantalones cortos.
- Dentro del laboratorio se debe tener el cabello recogido.
- No usar joyas.
- Usar los elementos de bioseguridad: guantes, gafas de seguridad, respirador.

- No comer, beber, fumar o mascar chicle.
- No correr, jugar o empujarse; no arrojarse líquidos por broma.
- No gritar ni causar pánico.
- No pipetear con la boca.
- No abrir ni cerrar puertas con los guantes puestos.
- No manipular un reactivo sin conocer su ficha técnica o grado de peligrosidad.
- No se debe salir con bata del laboratorio a zonas comunes.
- Dar aviso inmediato de cualquier derrame de sustancias químicas en el laboratorio.
- No usar ningún equipo de laboratorio sin haber recibido una instrucción de manejo.
- Si una persona no está debidamente autorizada, no puede desarrollar procedimiento alguno.
- Las mujeres embarazadas no deben manipular sustancias tóxicas tipo citotóxicas, cancerígenas, fototóxicas, neurotóxicas etc.
- Hacer de forma correcta el descarte de los desechos del laboratorio

Guía para la presentación de informes escritos de laboratorio de Química Orgánica

Recuerde que para la introducción y el marco teórico no se debe copiar textualmente la literatura, sino hacer un análisis cuidadoso y redactar una idea con base en lo leído, referenciando al final de dicha idea o del párrafo correspondiente. Evite el parafraseo y el plagio de ideas. Este informe se presentará bajo el formato de tipo artículo, el cual se describe a continuación para facilitar su elaboración (Grande, 2013).

1. **Título.** Debe ser centrado y reflejar el objetivo principal de la práctica, es decir, debe estar alineado con lo que se pretende medir, obtener o analizar.

Por ejemplo si el objetivo de la práctica es analizar la reactividad de los haluros de alquilo, el título de la práctica debería ser *Análisis de la reactividad de haluros de alquilo*.

2. **Autores e institución de origen.** Los autores del informe se deben consignar en orden alfabético, en forma continua y con el siguiente formato:
 - El primer apellido, todo en mayúsculas.
 - El segundo apellido solo se escribe su inicial en mayúscula, se cierra con un punto y se separa por una coma.
 - El nombre inicia con mayúscula y el resto del nombre en minúscula.
 - Cada integrante debe ir separado del otro por punto y coma.
 - La institución a la que pertenecen se debe escribir justo después de citar a los integrantes y debe ser lo suficientemente específica.
3. **Fecha de recepción.** La fecha de recepción se escribe dos líneas después de haber finalizado los autores. No debe ir precedida por título alguno.
4. **Palabras clave.** Permiten la identificación rápida del contenido del trabajo. No debe ser un glosario de palabras; deben ser pocas y representativas.
5. **Resumen.** Expresa los aspectos más importantes del trabajo como los objetivos, la metodología, las conclusiones y muestra de manera concisa los resultados de la investigación. Debe redactarse de manera precisa y concisa manteniendo el estilo de redacción impersonal.
6. **Introducción.** En esta sección se deben responder preguntas como por qué y para qué se hizo la investigación. Debe incluir aspectos como el origen, los antecedentes, los objetivos y la relevancia de dicho estudio para el avance del campo respectivo y la aplicación en el área investigada. Además, se deben discutir los alcances, las limitaciones y la metodología empleada. No incluye aspectos como las conclusiones o resultados del trabajo.
7. **Datos, cálculos y resultados.** Los resultados incluyen la siguiente información:
 - Datos primarios: valores medidos, masas obtenidas, etc.
 - Cálculos: presentar una muestra de cálculo a partir de los datos primarios. Por ejemplo: cálculo del porcentaje de error de una medición, etc.
 - Resultados: corresponde a observaciones obtenidas del experimento o los valores obtenidos a partir de un cálculo realizado.

- Se redacta de forma impersonal. Por ejemplo: se elaboró, se encontró, se obtuvo, etc.
- Involucra la presentación de tablas, gráficos y figuras de los resultados.

Tablas

Son conjuntos de números, valores, unidades y datos relacionados entre sí, presentados en forma de columnas para facilitar su interpretación. Se utilizan asteriscos y notas explicativas al pie de la tabla.

Figuras

Pertenecen a este grupo los esquemas, diagramas, organigramas, mapas y otros objetos gráficos que se utilizan para explicar la información pertinente al informe. De nuevo para explicar algún elemento pertinente de la figura se hace como nota al pie de la figura.

- 8. Análisis de resultados.** Se presenta la discusión de los resultados obtenidos durante la práctica a fin de analizar su significado y utilidad. Comparar los resultados con los conceptos, datos o resultados reportados en la literatura por los autores o investigadores. Deben aparecer las ecuaciones químicas de las reacciones llevadas a cabo durante la práctica y su discusión. Algunas preguntas como las siguientes y las que aparecen en la guía de cada práctica, pueden ayudar a enfocar la discusión o análisis de los resultados:
 - ¿Los resultados obtenidos son consistentes con los reportados en la teoría?
 - ¿Se cumplieron los objetivos propuestos en la práctica?
 - ¿Cuáles fueron las causas de error? Mencionar las posibles fuentes de error que afectaron el valor de los resultados obtenidos, por ejemplo: errores instrumentales (especificar), errores humanos (especificar).
- 9. Conclusiones.** Deben estar alineadas con los objetivos definidos para la práctica. Incluir como mínimo tres conclusiones. Las conclusiones presentan de forma objetiva, lógica, coherente y ordenada los resultados de la investigación. No se deben hacer recomendaciones de ningún tipo dentro de las conclusiones.
- 10. Bibliografía.** Corresponden a las referencias bibliográficas de los libros, artículos científicos, direcciones electrónicas, etc., que se hayan consultado

para el trabajo. Estas deben ser claras y completas. Como mínimo, deben citar una referencia de libros de química, aparte de las referencias de páginas web. El formato para citar las referencias es el siguiente:

Para libros

Nombre y apellido del autor o autores; nombre del libro; edición (si se reporta en el libro); editorial, ciudad, año, páginas consultadas.

Ejemplos:

J. Martínez, A. Narros, Ma M. de la Fuente, F. Pozas y V. Díaz, *Experimentación en Química General*, Thomson, Madrid, 2006, pp. 1 - 30.

W.F. Ganong, *Fisiología Médica*, 17^a edición, Editorial El Manual Moderno, México, 2000, pp. 6.

Para artículos de revistas científicas

Nombre y apellido del autor o autores; nombre del artículo; nombre de la revista, volumen, páginas, año.

Ejemplo:

F. Martínez, M. Tello y A. Gómez, Solventes orgánicos como sistemas de reparto en modelación QSAR, *Rev. Col. Cienc. Quím, Farm.*, 29, 16-25, 2000.

Bibliografía

- A review on novel processes of biodiésel production from waste cooking oil. (2013). *Applied Energy*, 104, 683-710.
- A.E. Atabani, A. H. (2013). Non-edible vegetable oils: A critica levaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiésel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 211-245.
- AKPAN UG, K. A. (2005). The production of ethanol from maize cobs and groundnut shells. *AU J Technol*, 9, 106-110.
- AP, D. (1948). Furfural formation and behaviour. *Ind Eng Chem*, 40, 204-209.
- AZCÁRATE Gordillo, F. J.; BOTERO S., A.; MALDONADO T., G. D., y VILLEGAS, C. M. (2013). *Informe de laboratorio: Obtención de biodiésel de aceites de fritura*. Cali: Universidad de San Buenaventura.
- BALAT M, B. H. (2008). Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 551-573.
- BALAT, M. (2011). "Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway". In: *Energy Conversion and Management*, 52, 858-875.
- BANERJEE S, M. S. (2010). "Commercializing lignocellulosic bioethanol: technology bottlenecks and possible remedies". In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4, 77-93.
- BENJUMEA, P; AGUDELO, J., y RÍOS, L. (2009). *Biodiésel: Producción, calidad y caracterización*. Medellín: Editoria Universidad de Antioquia.

- BERG. (2001). *World bioethanol production, the distillery and bioethanol network*. Retrieved Junio 19, 2013, from <http://www.distill.com/worldethanolproduction.htm>
- BROWN, M.; LEVINE, M.; ROMM, J. y KOOMEY, J. (1998). Engineering-economic studies of energy technologies to reduce greenhouse gas emissions: opportunities and challenges. *Annual review of energy environment*, 23, 31-39.
- CADOUCHE L, L. G. (1989). Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes. *Biology of Wastes*, 30, 153-157.
- CAMPOS, E. (2012). "Procesos biológicos: la digestión anaeróbica y el compostaje". En: *Tratamiento y valorización energética de residuos* (pp. 2-97). Madrid: Ediciones Díaz de Santos.
- CAMPS, M., y MARCOS, F. (2008). *Energías renovables: los biocombustibles* (segunda edición ed.). Madrid: Ediciones Mundi-Prensa.
- CAMPS, M., y MARCOS, F. (2008). *Los biocombustibles* (Segunda ed.). Madrid: Mundi-Prensa.
- CARDONA CA, Q. J. (2009). Production of bioethanol from sugarcane bagasse: status and perspectives. *Bioresource Technology*, 101(13), 4754-4766.
- CARERE, C.; SPARLING, R.; CICEK, N. y LEVIN, D. (2008). Third Generation Biofuels via Direct Cellulose Fermentation. *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 1342-1360.
- CHEN Y, S.-S. R. (2007). Ensiling agricultural residues for bioethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 143, 80-92.
- DAS P, G. A. (2004). Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy*, 27, 445-457.
- DE OLIVERIA MED, V. B. (2005). Ethanol as fuel: energy, carbon dioxide balances, and ecological footprint. *BioScience*, 55, 593-602.
- DE., G. (2003). Effect of catalyst on yield of liquid products from biomass via pyrolysis. *Energy Source*, 25, 753-765.
- DEMIRBAS, A. (2005). Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass. *Energy Sources*, 27, 327-333.

- DEMIRBAS, A. (2005). Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass. *Energy Source*, 27, 327-337.
- DEVANESAN MG, V. T. (2007). "Transesterification of jatropha oil using immobilized pseudomonas fluorescens". In: *Afr J Biotechnol*, 6, 2497-2501.
- DUFF SJB, M. W. (1996). "Bioconversion of forest products industry waste celulosics to fuel ethanol". In: *Bioresource Technology*, 55, 1-33.
- EEVERA T, R. K. (2009). "Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions". In: *Renew Energy*, 34, 762-765.
- Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. (2013). *FedeBio-combustibles*. Retrieved ,junio 13, 2013, from *Cifras Informativas del sector biocombustibles*. Etanol de caña anhidro: <http://www.fedebiocombustibles.com/v3/noticias-fedebiocombustibles-sub-16.htm>
- FREEDMAN B, P. E. (1984). "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils". In: *J Am Oil Chem Soc*, 61, 1638-1643.
- GLASSNER D, H. J. (1999). Corn stover potential: recasting the corn sweetener industry. In e. Janick J (Ed.). In: *Perspectives on new crops and new uses*. (pp. 74-82). Alexandria: ASHS Press.
- GOVINDASWAMY S, V. L. (2007). "Kinetics of growth and ethanol production on different carbon substrates using genetically engineered xylose-fermenting yeast". In: *Bioresource Technol*, 98, 677-85.
- GRANDE, C. D. (2013). *Manual de prácticas de química orgánica*. Cali, Colombia: Editorial Bonaventuriana.
- HAMELINCK CN, H. G. (2005). "Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term". In: *Biomass and bioenergy*, 28, 384-410.
- HERRRERA, J. y VÉLEZ, J. (2008). *Caracterización y aprovechamiento del aceite residual de frituras para la obtención de un biocombustible (biodiésel)*. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira.
- ISTC. (2006). *Feasibility report, small scale biodiésel production*. Waste Management and Research Center.
- J. Bu'lock, B. K. (1987). *Basic Biotechnology*. Londres: Academic Press Inc.

- J., L. (1997). "Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol". In: *Journal of Biotechnology*, 56, 1-24.
- J., S. (2007). *Agricultural Marketing Policy*. Retrieved Junio 17, 2013, from Small Scale Biodiesel Production: An Overview.: :<http://www.ampc.montana.edu/policypaper/policy22.pdf>.
- J.F. Costa, M. A.-F. (2013). "Biodiesel production using oil from fish canning industry wastes". In: *Energy Conversion and Management*, 74, 17-23.
- KARIMI K, K. S. (2006). "Conversion of rice straw to sugars by dilute acid hydrolysis". In: *Biomass and Bioenergy*, 30, 247-253.
- KIM S, D. B. (2004). "Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues". In: *Biomass and Bioenergy*, 26, 361-375.
- KNOTHE, G. (2005). "The history of vegetable oil-based fuels. In G. Knothe, J. Gerpen, y J. Krahl". In: *The Biodiesel Handbook* (pp. 4-16). Champaign (Illinois): AOCS Press.
- LEUNG, D., y Guo, Y. (2006). "Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production". In: *Fuel Process Technol*, 87, 883-890.
- LEUNG, D., Wu, X., y Leun, M. (2010). "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification". In: *Applied Energy*, 87, 1083-1095.
- LEVIDOW, L. (2013). "EU criteria for sustainable biofuels: Accounting for carbon, depoliticising plunder". In: *Geoforum*, 44, 211-223.
- LIU GR, H. Y. (2008). "Study on the degumming process of acidic oil. In Z. X (Ed.). In: *International conference on biomass energy technologies*. Guangzhou.
- M., B. (2005). "Current alternative engine fuels". In: *Energy Sources*, 27, 569-577.
- Ma F, H. M. (1999). "Biodiesel production: a review". In: *Bioresour Technol*, 70, 1-15.
- MATSUMOTO T, T. S. (2001). "Yeast whole-cell biocatalyst constructed by intracellular overproduction of *Rhizopus oryzae* lipase is applicable to biodiesel fuel production". In: *Appl Microbiol Biotechnol*, 57, 515-520.
- MEHER, L. V. (2006). "Technical aspects of biodiesel production by transesterification. A review". In: *Renewable and sustainable energy reviews*, 10, 248-268.

- MIGUEL, I. d. (2008). *Biocarbicante*. Retrieved. Junio 19, 2013, from Biocombustibles transgénicos: www.biocarbicante.com
- MITTELBACH M, K. M. (1998). *Patent No. United States Patent 5849939*. Estados Unidos.
- MITTELBACH, M. R. (2004). *Biodiesel. The comprehensive Handbook*. Viena: Boersedruck Ges. m.b.H.
- MOHIBBE Azam, M. W. (2005). "Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India". In: *Biomass and Bioenergy*, 29, 293-302.
- MORENO C., J. y. (2007). *Compostaje*. Madrid: Mundi-Prensa.
- MOSIER N, H. R. (2005). "Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover". In: *Bioresource Technology*, 96, 1986-1993.
- MOSIER N, W. C. (2005). "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass". In: *Bioresource technology*, 96, 673-686.
- N. Sarkar, S. K. (2012). "Bioethanol production from agricultural wastes: An overview". In: *Renewable Energy*, 37, 19-27.
- NEVES MA, K. T. (2007). "State of the art and future trends of bioethanol production, dynamic biochemistry, process biotechnology and molecular biology". In: *Global Science Books*, 1-13.
- NIBEDITA Sarkar, S. K. (2012). "Bioethanol production from agricultural wastes: An overview". In: *Renewable Energy*, 37, 19-27.
- NIMCEVIC, D. P. (2000). "Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols". In: *JAOCS*, 77, 275-280.
- OFD. (1999). *Review of the research strategy for biomass- derived transportation fuels*. In *Committee to review the R and D strategy for biomass- derived ethanol and biodiesel transportation fuels*. National Academy. Washington D.C.: National Academy.
- OGAWA M, Y. N. (2005). "Nitrous oxide emission from the burning of agricultural residue". In: *Atmospheric Environment*, 39(19), 3421-3429.
- OSORIO, F, y TORRES, J. (2009). "Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. In: *Renawable Energy*, 34, 2164-2171.

- PANDEY A, S. C. (2000). "Biotechnological potential of agroindustrial residues. I: sugarcane bagasse". In: *Bioresource technology*, 74, 69-80.
- PEIJI G, Y. Q. (1997). "Screening microbial strain for improving the nutritional value of wheat and corn straws as animal feed". In: *Enzyme and Microbial Technology*, 20, 581-584.
- QIANG Li, J. X. (2013). "Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production". In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 742-748.
- Renewable energy: biofuels gaining momentum in the EU. (2006). *Focus on Catalysts*, 2006(9), 2.
- SAHA BC, C. M. (2006). "Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw". In: *Biotechnology Progress*, 22, 449-453.
- SAKA S, K. D. (2001). Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, 80, 225-231.
- SÁNCHEZ ÓJ, C. C. (2008). "Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks". In: *Bioresource Technology*, 99, 5270-5299.
- SAVAL, S. (2012). "Aprovechamiento de residuos agroindustriales: pasado, presente y futuro". En: *Biotecnología*, 16(2), 14-37.
- SHENG M, T. D. (2008). "Production of biodiesel fuel from waste edible oil". In: *China Academic J*, 26.
- SINGH P, S. A. (2008). "Biological pretreatment of sugarcane trash for its conversion to fermentable sugars". In: *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 24, 667-673.
- SORIANO Jr NU, V. R. (2009). "Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification". In: *Fuel*, 88, 560-565.
- SUH, M., Park, H., Prasad, T., y LIM, D.-W. (2012). "Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks". In: *Chemical Reviews*, 112(2), 782-835.
- SUN Y, C. J. (2002). "Hydrolysis of lignocellulosic material for ethanol production: a review". In: *Bioresource Technology*, 96, 673-686.
- TAHERZADEH MJ, K. K. (2007). "Acid based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review". In: *Bioresources*, 2(3), 472-499.

- TAHERZADEH MJ, K. K. (2008). "Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review". In: *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 1621-1651.
- TALEBNIA F, K. D. (2010). "Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation". In: *Bioresource Technology*, 101(13), 4744-4753.
- TURKAY S, C. H. (1991). "Deacidification of sulfur olive oil. I. Single-stage liquid-liquid extraction of miscella with ethyl alcohol". In: *J Am Oil Chem Soc*, 68, 83-86.
- ULBRICHT RJ, S. J. (1984). "A review of 5-hydroxymethylfurfura HMF in parental solutions". In: *Fundam Appl Toxicol*, 4, 843-853.
- VAN GERPEN J, S. B. (2004). *Biodiesel production technology*. 1617 Coulen boulevard, Golden: National Renewable Energy Laboratory.
- VAN GERPEN JH, D. B. (2002). The effect of phosphorus level on the total glycerol and reaction yield of biodiésel bioenergy. *The 10th Biennial Bioenergy Conference*. Boise: The 10th Biennial Bioenergy Conference.
- VLASENKO EY, D. H. (1997). "Enzymatic hydrolysis of pretreated rice straw". In: *Bioresource Technology*, 59, 109-119.
- WATI L, K. S. (2007). "Paddy straw as substrate for ethanol production". *Indian Journal of Microbiology*, 47, 26-29.
- Wikipedia. (2013, Agosto 8). Lignina. Retrieved Agosto 11, 2013, from http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lignin_structure.svg
- YEPES, S. M., MONTOYA N., L. J. y SÁNCHEZ O., F. (2008). "Valorización de residuos agroindustriales - Frutas- en Medellín y el sur del Valle del Aburrá, Colombia". En: *Rev.Fac.Nal.Agr.Medellín*, 61(1), 4422-4431.
- ZHANG Y, L. X. (2008). "Study on the coupling process of catalytic esterification and extraction of high acid value waste oil with methanol. In Z. X (Ed.)". En: *International conference on biomass energy technologies*. Guangzhou: International conference on biomass energy technologies.
- ZHAO X, C. K. (2009). "Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis". In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82, 815-827.

Uno de los grandes desafíos que afronta la humanidad, hoy en día, es disminuir la gran cantidad de residuos que se generan a partir de la actividad de diversos sectores de la producción, la manufactura y la vivienda (residuos urbanos). Esta alarmante cantidad de residuos podría provocar en un futuro cercano un efecto ambiental devastador que traería hambre y muerte a todas las formas de vida.

Se pretende que el estudiante tome consciencia de la importancia de disminuir este efecto resultado de procesos productivos y de manufactura, pero sin dejar de lado el significado de mantener un rendimiento elevado en la producción y la valoración de los subproductos dentro del mismo proceso productivo o en procesos alternativos, generando así valor agregado para la empresa, la asociación y el productor.



**UNIVERSIDAD DE
SAN BUENAVENTURA
CALI**



Avenida 10 de Mayo, La Umbría, carretera a Pance
PBX: (2)318 22 00 – (2) 488 22 22
Línea gratuita: 01 8000 0913303
Fax: (2) 488 22 31 – A.A. 7154 y 25162
www.usbcali.edu.co

ISBN: 978-958-8785-33-2



9 789588 785332

