

## 2. BIORREFINARÍAS: O APROVEITAMENTO INTEGRAL DA BIOMASA E DOS SUBPRODUTOS

---

*Alberto de Vega, Pablo Ligeró*

### 2.1 INTRODUCCIÓN: DA REFINARÍA Á BIORREFINARÍA

A enerxía é fundamental para o desenvolvemento económico e social de calquera país. O soporte enerxético da sociedade industrializada actual depende dos chamados recursos fósiles. O 80% da enerxía producida actualmente procede da explotación do cru de petróleo, carbón e gas natural. A industria petroquímica ten unha importante participación neste eido sendo cumpridamente maioritaria no sector da locomoción. Gases licuados, gasolinas, gasóleos e querosenos, por exemplo, son combustibles amplamente coñecidos neste sector. Todas estas mesturas comburentes obtéñense a partir do petróleo nun esquema de fraccionamento, a partir dunha complexa mestura inicial (cru), baseado nas diferentes propiedades físicas dos compostos que a forman. Cando o petróleo se quenta gradualmente vanse separando os seus compoñentes en función do seu punto de ebulición. Así, na parte superior das columnas de destilación (o corazón das refinarías) sepáranse os compoñentes máis lixeiros (máis volátiles, ou de menor punto de ebulición) e a medida que se descende na unidade van aparecendo compostos de maior punto de ebulición. Non fai falta falar moito das utilidades que teñen todos estes produtos de que, por outra banda, a figura 1 proporciona unha idea aproximada. Mais, o uso de recursos fósiles, a parte de causar ben coñecidos problemas, e non só ambientais, ten un carácter non renovable: os cálculos máis optimistas fixan un valor duns 100 anos para a explotación das bolsas de cru declaradas. Ademais, os seus prezos soben de forma constante. En definitiva, os recursos fósiles non poden ser vistos como sostibles.

A conservación e a xestión dos recursos son tarefas fundamentais para o fomento do futuro desenvolvemento sostible que precisa de recursos seguros para a produción industrial. Unha aproximación á solución de todo isto é a conversión gradual de partes da economía global a unha economía con base biolóxica, fundamentada en tres piares básicos: a bioenerxía, os biocombustibles e os produtos de base biolóxica (bioprodutos). No sector da enerxía dispónse de múltiples posibilidades de fontes renovables: eólica, solar, hidrolóxica, biomasa; pero a industria química depende exclusivamente da biomasa.



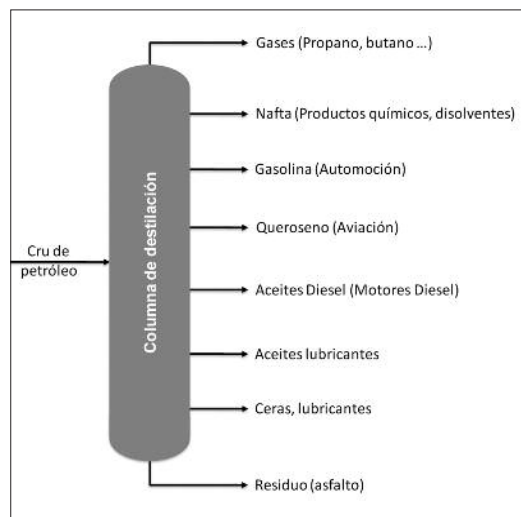


Figura 1. Esquema básico dunha torre de fraccionamento dunha refinaría de petróleo.



Figura 2. Contidos típicos dos constituíntes da biomasa vexetal.

O aproveitamento da biomasa vexetal non é unha cuestión nova. Os extractos vexetais amosaron desde moito tempo atrás diversas formas de bioactividade: como compostos activos de medicamentos –aínda que hoxe en día o sector prefere as rutas de produción sintética-, ou de preparacións cosméticas. Un exemplo significativo é a produción de papel a partir de madeira que, inevitablemente precisa de materiais leñosos para o seu proceso, xa que non se atopou un método sintético de preparación de celulosa.

Pero este aproveitamento tivo tradicionalmente un enfoque moi definido: a separación da celulosa da forma o máis pura posible sen prestar maior atención ao resto de compoñentes presentes na materia prima. A celulosa, no mellor dos casos, proporciona un 50% do peso da madeira. Se ben non se pode dicir que o 40% restante non sexa aproveitado, pois a partir da súa combustión recupérase enerxía, outras formas de utilización son posibles.

Un dos obxectivos das biorrefinarías é precisamente a utilización na forma de maior valor engadido posible de todas as fraccións da biomasa vexetal. Para entender o concepto de biorrefinaría, por tanto, é preciso ter un coñecemento básico desas fraccións, da composición dos materiais vexetais (Figura 2). A forma máis sinxela de presentar esta composición é a seguinte:

- A celulosa, un carbohidrato formado por unidades dun azucre simple (glicosa) enlazadas en forma de cadeas ordenadas e cohesionadas dunha forma tan eficaz que, por exemplo, proporciona á madeira, en boa parte, a súa rixidez e dureza típicas.
- A lignina, un polímero de natureza química fenólica que “envolve” e actúa como “adhesivo” da celulosa. Está presente en cantidades moi variables que van desde o 15 ao 35% en peso.
- As hemicelulosas. Carbohidratos formados non só por glicosa senón tamén por outros azucres (xilosa, manosa, galactosa, arabinosa ...). Presentes en cantidades que van desde o 12 ao 25%. Aínda que hai moita variación entre especies, a xilosa adoita ser o maioritario.

- Extractos. Engloban unha serie extensa de compostos minoritarios entre os que poden citarse: proteínas, graxas, esteroides, terpenos, entre outros.
- Cinzas. Constitúen os compoñentes de natureza inorgánica presentes nas plantas. Habitualmente intégranse en proporcións moi baixas.

Polo tanto, a biomasa vexetal poder ser considerada como unha mestura complexa de diferentes compoñentes, unidos por forzas fisicoquímicas que forman unha matriz sólida compacta. Esta matriz é habitualmente chamada lignocelulósica por mor dos compoñentes que a forman en maior proporción.

A idea dunha biorrefinaría consiste en separar estas fraccións na forma máis parecida posible ao seu estado na matriz sólida, e procurar utilizacións de cada unha delas, xa sexa de forma directa ou mediante posteriores procesos de transformación. É un concepto de separación e aproveitamento parcelado semellante ao dunha refinaría de petróleo. Unha das definicións máis amplamente aceptadas para unha biorrefinaría é a seguinte: “Unha instalación que integra equipos e procesos de conversión para producir combustibles, enerxía e produtos químicos a partir de biomasa”. A UE pola súa parte define biorrefinaría como: “a transformación sostible da biomasa nun espectro de produtos de base biolóxica (alimentos, pensos, produtos químicos, materiais...) e en bioenerxía (biocombustibles, enerxía e/ou calor). É precisamente mediante a produción de múltiples produtos como unha biorrefinaría se beneficia dos diversos compoñentes maximizando o valor derivado da biomasa como materia prima. Isto quere dicir que tanto poden producir un ou varios produtos en pequenas cantidades, pero de alto valor engadido (como produtos de interese farmacéutico e alimentario), como produtos de valor baixo, pero en grandes cantidades (como o biodiésel ou o bioetanol), ao tempo que poden integrar a xeración de electricidade e calor de proceso, a través de tecnoloxías de produción combinada de calor e traballo (CHP). Os produtos de alto valor aumentan a rendibilidade, a produción de combustibles en grandes cantidades axuda a satisfacer as propias necesidades enerxéticas e a produción de enerxía axuda a baixar os custos enerxéticos e reduce a taxa de emisión de gases de efecto invernadoiro en relación con instalacións tradicionais.

## 2.2 A BIOMASA VEXETAL COMO FONTE DE COMPOSTOS QUÍMICOS ALTERNATIVA AO PETRÓLEO

Ultimamente a obtención de biocombustibles está tendo un interese crecente na sociedade. En relación co máis ou menos inminente esgotamento dos combustibles fósiles, conceptos como bioetanol ou biodiésel óense cada vez máis en todo tipo de campos de coñecemento. Estes dous carburantes véñense obtendo desde hai algúns anos en instalacións que responden en certa medida á idea dunha biorrefinaría.

A produción de biodiésel a partir de materiais lignocelulósicos (poden obterse tamén de graxas animais e aceites alimentarios usados) afecta principalmente ás sementes das plantas oleaxinosas, ricas en triglicéridos (un tipo de graxas). Mediante unha sinxela transformación química (figura 3) os triglicéridos liberan glicerina (utilizable, por exemplo, na industria cosmética) e unha mestura de compostos chamados xenericamente ésteres metílicos de ácidos graxos que, unha vez purificados, constitúen o propio biodiésel.

A produción de bioetanol ten un esqueleto de proceso común calquera que sexa o material de partida: a fermentación da glicosa a etanol. Mais a glicosa non está presente como tal nas materias primas senón que se atopa en tres posibles formas:



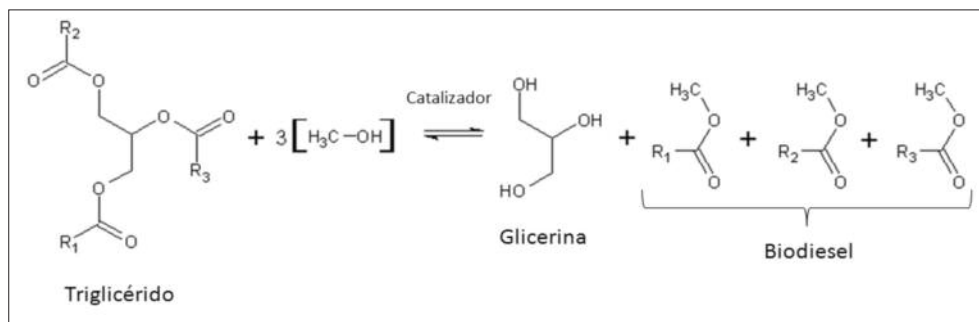


Figura 3. Obtención de biodiésel a partir de graxas vexetais.

como sacarosa (disacárido composto por unha molécula de frutosa e unha de glicosa presente en especies como a cana de azucre ou a remolacha), como amidón (polisacárido amorfo composto por longas cadeas de celulosa integrante das amiláceas) e como celulosa (polisacárido análogo ao amidón mais cunha complexidade e resistencia aos ataques físicos, químicos e biolóxicos moi superior ao presente nos materiais leñosos). Xa que a fermentación non pode actuar directamente sobre o material vexetal sólido, é precisa unha serie de pretratamentos encamiñados a proporcionar disolucións de glicosa en auga. Estes pretratamentos son máis drásticos a medida que o material ten maior carácter leñoso, e ao final desembocan nun proceso común: a hidrólise. A hidrólise é un proceso químico que libera as unidades de glicosa inicialmente unidas entre si. Pode ser de carácter encimático ou químico. A hidrólise encimática é axeitada nos dous primeiros tipos de materiais, mentres que nos leñosos, a química é máis eficaz.

Isto é o que se refire ao que podería chamarse a liña principal de procesado de biocombustíbeis. Mais, que se pode facer co resto do material? Poden revalorizarse as fraccións que se rexeitan na obtención de biodiésel ou bioetanol, de ser o caso? Naturalmente a resposta é: Si. A gran variedade cualitativa de compostos presentes e a versatilidade dos procedementos de transformación química que posuímos permiten acadar un amplo espectro de compostos. Así, a celulosa, que ten o seu propio valor, pode ser transformada en glicosa por hidrólise, como se dixo, para a produción de bioetanol. A partir de aquí, as alternativas de transformación da glicosa que se abren son sorprendentes (Pódese ver un esquema moi significativo en <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>). Non está no noso ánimo abraiar o lector cun tratado da química da biomasa, pero si dar só algúns exemplos aclaratorios das posibilidades do seu aproveitamento como alternativa á que poderíamos chamar química do petróleo.

A glicosa, un dos compostos máis abundantes da biomasa, pode obterse por hidrólise da celulosa (ou do amidón), como xa se dixo. Actualmente, a obtención de glicosa está maioritariamente encamiñada á produción de bioetanol, pero outras rutas son accesibles.

- A redución química da glicosa proporciona sorbitol, un edulcorante natural que tamén se utiliza na industria alimentaria como humectante (para manter os produtos cun grao de humidade definido).

- A deshidratación ácida do sorbitol produce sorbitán que é a fonte de preparación dunha serie monoésteres de ácidos graxos: surfactantes non iónicos que poden entrar en formulación de compostos farmacéuticos, cosméticos e na industria téxtil.

- Reaccións ben establecidas permiten a obtención dos poliglicósidos de alquilo: unhas mesturas de glicósidos de ácidos graxos entre 8 e 14 átomos de carbono que constitúen o surfactante non iónico máis importante nas formulacións de produtos de coidado persoal.

- Unha deshidratación ácida da glicosa, a través da perda de tres moléculas de auga, produce un composto chamado hidroximetilfurfural que proporciona un novo bloque base para o desenvolvemento de novas rutas de transformación. Os seus derivados (na parte de abaixo da figura 4) poden substituír os elementos básicos na produción de poliamidas (nylon) e poliésteres.

- A glicosa pode ser fermentada a ácido láctico que é a unidade básica na produción de ácido poliláctico (PLA). O PLA é un poliéster de características comparable ao PET (Tereftalato de polietileno) que atopamos co número de identificación 1 en diversos envases comerciais de bebidas. O PLA, ademais de ser completamente biodegradable, obtense a partir do amidón de millo, pode ser unha alternativa aos produtos derivados do petróleo.

- A esterificación do ácido láctico con etanol produce lactato de etilo, usado en recubrimentos, tintas ou directamente como disolvente biodegradable e non tóxico.

- Incluso varios principios activos de medicamentos poden ser obtidos de azúcreos, como algúns antibióticos, vasodilatadores e inhibidores gástricos.

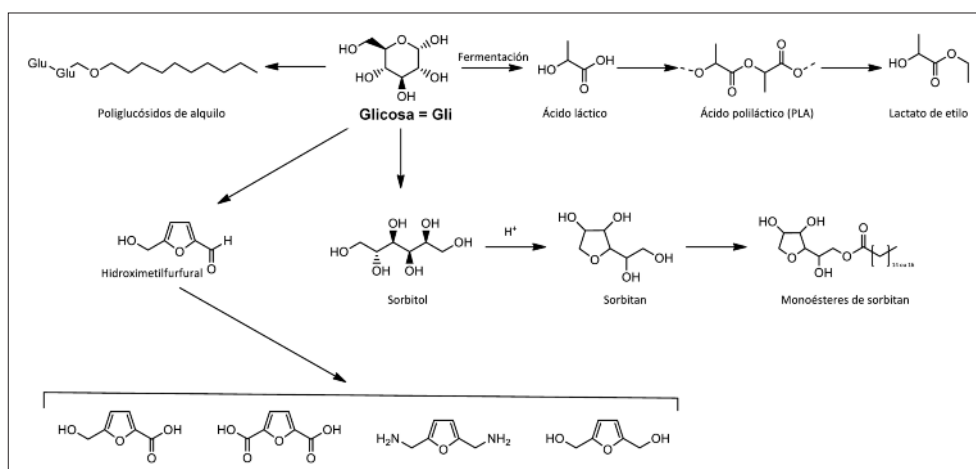


Figura 4. Posibles transformacións da glicosa.

Canto á lignina, o proceso máis importante en que se obtén é na fabricación de pasta de celulosa, mais no que simplemente se queima para producir enerxía, só reservando cantidades comparativamente pequenas para a obtención de lignosulfonatos ou lignina kraft que teñen aplicacións como emulsificantes, plastificantes, na produción de carbón activado e de resinas fenólicas e, incluso, como compoñentes de pensos, entre outras. A pesar destes aproveitamentos, a lignina que se obtén nos métodos de pasteado de madeira máis importantes ten un inconveniente intrínseco ao proceso en que se obtén: estes procesos están deseñados para liberar a celulosa o máis pura posible disolvendo o resto dos compoñentes “da forma que sexa”. De feito, a forma en que se disolven estes outros compoñentes é moi degradativa, e a lignina está moi alterada respecto á súa forma inicial (normalmente chamada lignina nativa). Isto tradúcese nunha limitada versatilidade química que pode verse aumentada se a súa separación se fai en condicións máis suaves. Tendo en conta que o aproveitamento de todos os compoñentes é precisamente a idea básica da biorre-



finaría, e que pode dicirse que a lignina é o segundo composto orgánico máis abundante na natureza (tras a celulosa), o abano de posibilidades que se abre é facilmente comprensible. Unha planta industrial en Canadá (Lignol Innovations Corporation) produce na actualidade bioetanol mediante un proceso organosolv (Allcel) en que o segundo produto comercializable en importancia é a lignina.

Os procesos organosolv son os que utilizan un disolvente orgánico (etanol, ácido acético, metanol, entre moitos outros) para separar e disolver a lignina da biomasa; é dicir, para a deslignificación do material lignocelulósico. A utilización destes compostos orgánicos resulta nun punto chave: a deslignificación pode desenvolverse en condicións moi suaves. E estas condicións suaves desembocan en que a lignina extraída é moito máis parecida á nativa.

Unha das aplicacións máis importantes destas ligninas é como substituto do fenol nas resinas (colas) fenol-formaldehído que se usan como axentes aglutinantes, especialmente na fabricación de diversos taboleiros de partículas. As ligninas que se obteñen no proceso Allcel xa chegaran na década dos 90 a nivel de comercialización integradas neste tipo de resinas.

Outra posible e prometedora aplicación desta lignina é como antioxidante: ten a capacidade de “secuestrar” os radicais libres que producen degradacións oxidativas. Así poden ser incorporados en lubricantes e gomas en lugar dos usados actualmente, moitos deles derivados da industria petroleira.

Todo isto atendendo só aos tres compoñentes maioritarios da biomasa: celulosa, lignina e hemicelulosas; mais as fraccións minoritarias (extractos) posúen, ás veces, compostos de gran valor: os que na terminoloxía anglosaxona se denominan compostos high-value low-volume (HVLV), é dicir, de produción en pequenas cantidades pero de alto valor engadido. Estes compostos, entre os que cabe citar terpenos, antioxidantes, flavonoides, taninos e certas graxas posúen propiedades interesantes para as industrias cosmética e farmacéutica.

En resumo, a biomasa vexetal proporciona tal variedade de compostos e tan quimicamente versátiles, que pode constituír un verdadeiro substituto para o petróleo como materia prima renovable.

### 2.3 VALORIZACIÓN DAS FRACCIÓNS: TIPOS DE BIORREFINARÍAS

A valorización das fraccións dos materiais vexetais pasa pola posible posta en xogo dunha gran variedade de procedementos físicos, químicos e biolóxicos que dependen do material que se vai tratar e do seu estado nunha determinada etapa do proceso. Os procesos de valorización, por tanto, poden abarcar desde procedementos puramente térmicos, como a combustión, pirólise e gasificación; tratamentos químicos, como a hidrólise ácida ou a transesterificación, e procesos bioquímicos como a sacarificación ou hidrólise encimática. O uso dunha ou outra tecnoloxía vai depender das características do material e dos fins (produtos) que se precisa obter.

Actualmente, catro tipos de biorrefinarías están a se considerar, tanto a nivel de investigación e coñecemento básicos como na construción de plantas de demostración.

**Whole Crop Biorefinery (WC-BR) ou refinaría de colleita enteira (Figura 5).** Está caracterizada por utilizar como materia prima cereais como o millo, a ceba-da ou o trigo, entre outros. O primeiro paso é a separación mecánica de grans e

palla. Os grans conteñen unha alta porcentaxe de amidón que pode dedicarse á produción de glicosa, coa extracción previa ou non, para ser fermentada a etanol ou para a conversión noutros compostos de que xa se fixo unha breve descrición. A palla, como material lignocelulósico ten valor enerxético en procesos de combustión para a produción combinada de calor e electricidade e, alternativa ou simultaneamente, como fonte de celulosa (glicosa) e lignina mediante transformacións químicas e/ou bioquímicas.

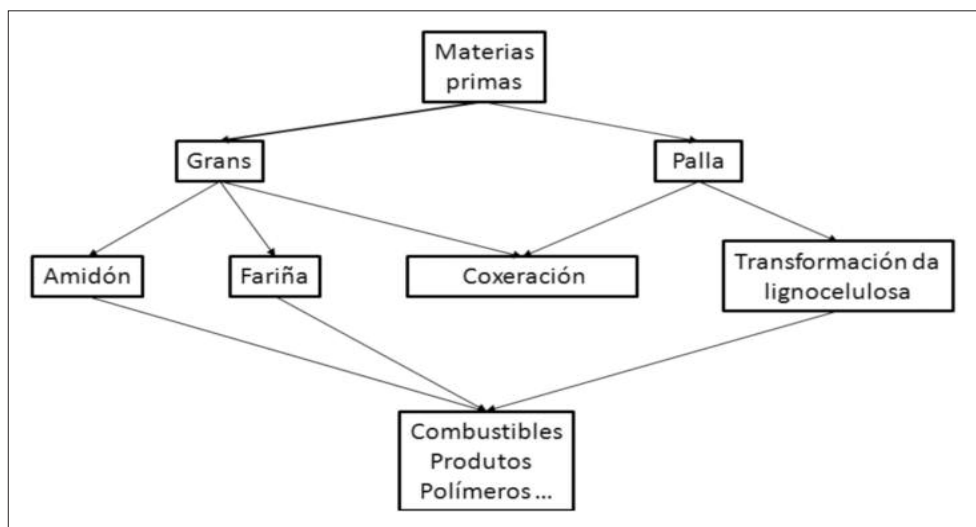


Figura 5. Esquema simplificado dunha biorrefinaría de tipo WC. As principais materias primas son actualmente o millo, a cebada e o trigo.

**Green Biorefinery (G-BR) ou refinaria de vexetais verdes (Figura 6).** O termo verde fai referencia a materiais de natureza húmida: herbas, alfalfa ou especies do xénero trifolium. En razón dese contido en humidade un tratamento con prensa é o primeiro paso para separar un zume rico en materiais de valor nutritivo (proteínas e azucres), que poderían dirixirse á alimentación animal, é unha pasta de carácter lignocelulósico máis axeitada para o aproveitamento polas mesmas vías que se mencionaron no apartado anterior. A utilización destes vexetais introduce tamén unha posible ruta de extracción e valorización dos extractos que están presentes en maior proporción e variedade que no caso das WC-BR. Así, nos zumes poden atoparse pigmentos, flavonoides (con actividade antioxidante e antirradicalaria), terpenos, hormonas etc.

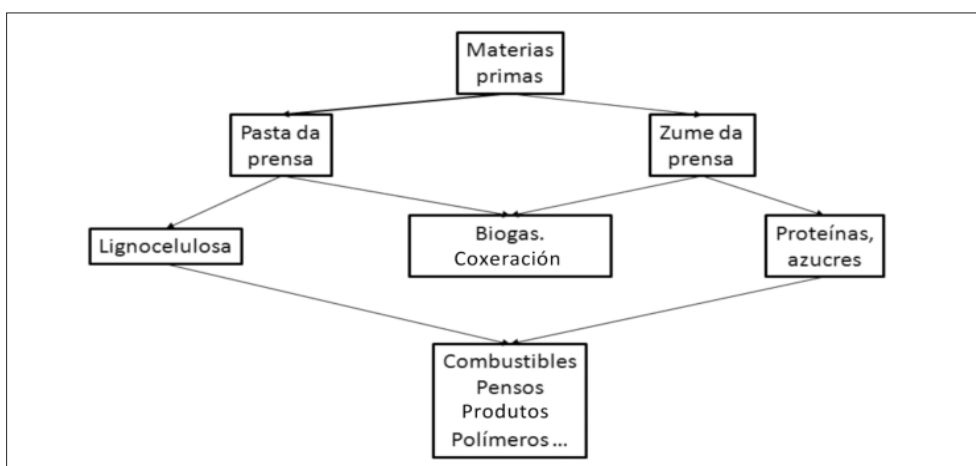


Figura 6. Esquema simplificado dunha biorrefinaría de tipo G. As materias primas son cultivos herbáceos, entre eles a alfalfa e o trifolium.

**Lignocellulose Feedstock Biorefineries (LC-BR) ou refinárías de base lignocelulósica (Figura 7).** Utilizan como materiais de partida biomasa de natureza seca, por exemplo: madeira, palla, carrupas de millo e aínda residuos de papel, cartón etc. Como se ve estas materias son de características fundamentalmente fibrosas ou mesmo celulósicas “enriquecidas”. A filosofía das LC-BR baséase, máis ca ningún outro tipo de biorrefinárías, no fraccionamento das familias de compostos integrantes dos tecidos vexetais. Este fraccionamento ten de separar, da forma máis inalterada posible, as tres principais: celulosa, hemicelulosas e lignina, sen prexuízo da posible valorización doutras minoritarias. Xogan un papel importante aquí os métodos químicos para desfacer a complexa estrutura microscópica. Dúas aproximacións son posibles: a hidrólise ácida ou encimática para obter disolucións de glicosa e deixar para posteriores tratamentos un sólido enriquecido en lignina, ou a deslignificación, que opera xustamente ao contrario, disolvendo a lignina (e ás veces tamén as hemicelulosas) e deixando unha pasta de celulosa de alta pureza. Calquera que sexa a alternativa que se escolla, a maior revalorización destes tres compoñentes é un punto chave no éxito. A obtención de bioetanol é un punto de partida case que común en todas as biorrefinárías, pero o resto de fraccións deben axudar ao éxito comercial do proceso. Por exemplo, a lignina, que recordemos que é a segunda fracción en importancia, debería ser dedicada a produtos no sector dos adhesivos industriais (colas) e mesmo se ten declarado que a recuperación dos fenois sinxelos que se liberan durante os tratamentos de illamento e purificación podería ser crucial para a economía global do proceso.

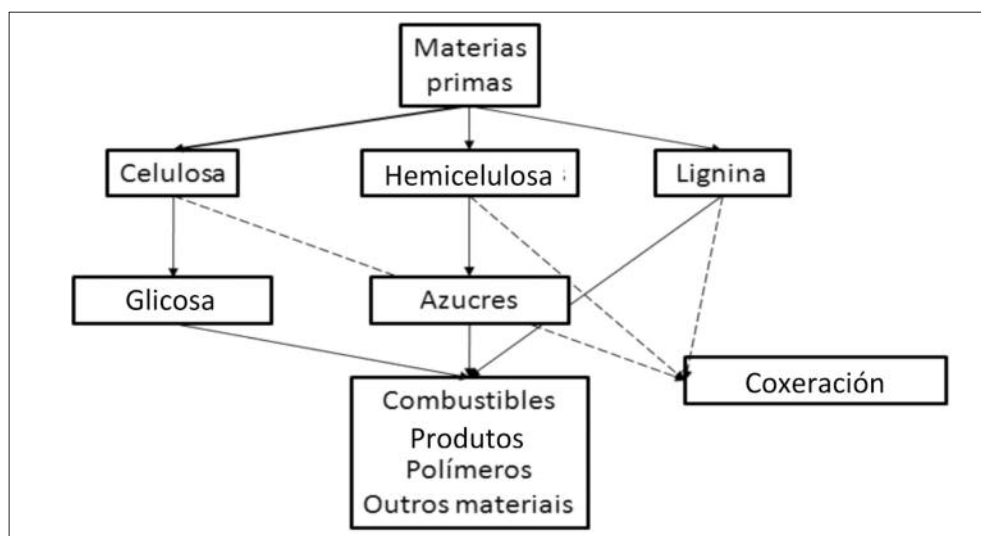


Figura 7. Esquema simplificado dunha biorrefinaría de tipo LC. A materia prima é biomasa seca como madeira, palla ou residuos de papel.

**Two-Platform Biorefineries ou refinárías de dúas plataformas (Figura 8).** Os conceptos máis recentes no concepto de biorrefinaría utilizan a idea de plataformas. Estas plataformas engloban familias de compostos e liñas de transformación máis ca telas en conta separadamente. Así, a definición dunha plataforma, deixará mellor acoutado o rango de produtos que se poden obter como as tecnoloxías posibles para obtelos. Aparecen definidas moitas plataformas diferentes, aínda que non excluíntes:

- As biorrefinárías de plataforma de azúcreos-lignina (Sugar platform), que centran o seu interese nesta fracción para obter glicosa e despois etanol, case sempre, por medio de conversións bioquímicas.



- A plataforma de gas de síntese (Syngas platform), por tratamento térmico.
- A plataforma de biogás (Biogas platform), cando o contido en auga da materia prima desaconsella outros tratamentos, permite obter un gas combustible por fermentación anaerobia.
- A plataforma de cadeas ricas en carbono (Carbon-rich chains platform). Usa as longas cadeas de hidrocarburo presentes nos lípidos de oleaxinosas para a produción de biodiésel.

Non son as únicas, xa que tamén se fala da plataforma de aceite de pirólise, a de celulosa para papel, a de hidróxeno, a de plásticos e polímeros etc. En calquera caso, a conxunción de plataformas que parece estar a ter maior relevancia consiste na integración da de azúcreos coa de gas de síntese (Figura 8). Desta combinación xorde unha liña de obtención de azúcreos (principalmente glicosa) para, probablemente ser fermentada a bioetanol, e outra dedicada a transformacións térmicas (hidrotermólise, pirólise, combustión) que produce enerxía e calor para a propia planta e eventualmente para vender. A vantaxe desta chamada Two-platform biorefinery, consiste en que a biomasa é considerada só como carbohidratos, o que implica grandes simplificacións no deseño da planta e o tipo e variedade de tecnoloxía que se vai poñer en xogo.

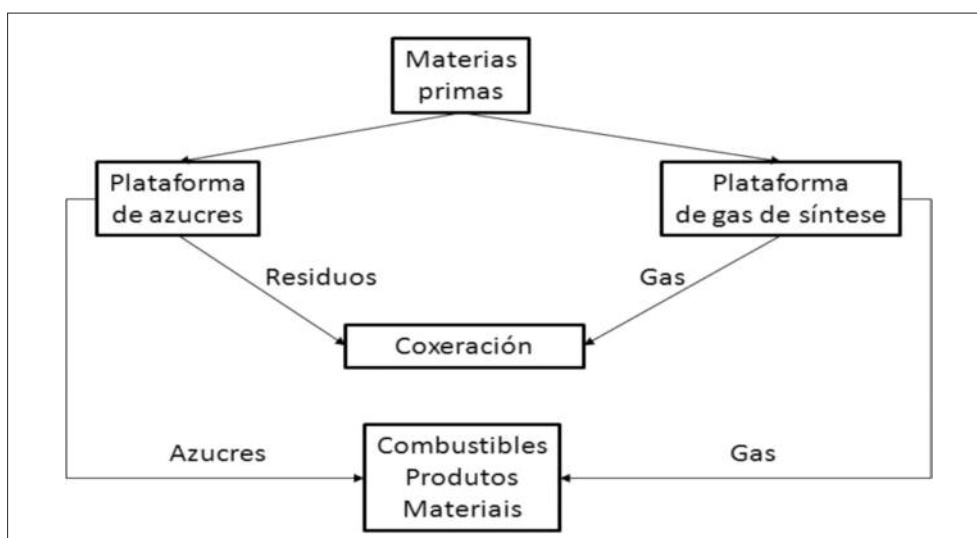


Figura 8. Esquema simplificado dunha biorrefinaria que integra a plataforma de azúcreos e a de gas de síntese.

## 2.4 CONCLUSIÓNS

Neste artigo tratamos dunha forma moi esquemática e incompleta a cuestión dos usos industriais da biomasa, fronte á amplitude dos procesos posibles de transformación, dos tipos e características das materias primas, e mesmo das implicacións sociais e económicas que aquí non se mencionaron. Os autores quixeron só proporcionar unha idea introdutoria da abraiante variedade de recursos, desde un punto de vista químico e de materiais, que nos proporciona a biomasa. Ese abano de produtos (azúcreos, fenois, terpenos, graxas, proteínas, esteroides ...) é moi superior ao do cru petrolífero –que practicamente só presenta hidrocarburos- chegando a representar case todos os grupos funcionais químicos, e xa están nesas formas na propia planta: a natureza fixo a primeira etapa sintética. En resumo, a biomasa vexetal proporciona tal variedade de compostos e tan quimicamente versátiles, que pode constituir un verdadeiro substituto para o petróleo como materia prima renovable.

Naturalmente, competir coa firmemente establecida industria petrolífera e todas as súas derivadas non é unha tarefa doada a curto, nin probablemente a medio prazo. A competencia da biomasa neste campo como fonte de enerxía aínda está lonxe de ser unha alternativa válida a grande escala. O desenvolvemento de novas fontes de produción enerxética a nivel mundial e o conseguente abandono do petróleo esixirá que as industrias transformadoras de fraccións do cru para a produción non enerxética procuren materias primas alternativas. É neste contexto en que a biomasa como fonte industrial de recursos renovables ten a súa posibilidade.

#### REFERENCIAS

- Kamm, B.; Gruber, P.R.; Kamm, M. (2006). Biorrefineries – Industrial processes and products. Berlín, Wiley-VCH.
- Demirbas, A. (2010). Biorefineries for biomass upgrading facilities. New York, Springer-Verlag.
- <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>
- [http://www1.eere.energy.gov/biomass/integrated\\_biorefineries.html](http://www1.eere.energy.gov/biomass/integrated_biorefineries.html)
- <http://www.biorefinery-euroview.eu/biorefinery/public/index.html>