



**Centro Universitario de la Defensa
en la Escuela Naval Militar**

TRABAJO FIN DE GRADO

*Aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos de las
plataneras para la producción de bioetanol*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Guillermo Ferraz Llamas

DIRECTORES: Rocio Maceiras Castro
Victor Ángel Alfonsín Pérez

CURSO ACADÉMICO: 2020-2021

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos de las
plataneras para la producción de bioetanol*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General de la Armada

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

La posibilidad del aprovechamiento de los residuos generados en el cultivo de plátanos y la capacidad de generar una alternativa a los combustibles fósiles a través de una energía limpia, hace que surja el estudio de la viabilidad para obtener bioetanol de dichos residuos.

Previo a la investigación, se realiza un estudio del contexto y la literatura referente a las energías renovables centrándose este, en la energía procedente de la biomasa y de los proyectos precedentes a este trabajo.

Seguidamente, se procede con la fase de desarrollo del proyecto, donde se explican los diferentes procesos aplicados especialmente el pretratamiento, hidrólisis y fermentación. La novedosa implementación de técnicas de ultrasonidos en partes del proceso, en concreto en el pretratamiento y la fermentación, pero sin olvidar técnicas convencionales con probados resultados como en la hidrólisis, marcan la diferencia principal de esta investigación.

El estudio se centró en analizar la influencia de dos parámetros del pretratamiento con ultrasonidos, como el tiempo de sonicación y la concentración de NaOH, sobre la cantidad de azúcares obtenidos tras la hidrólisis. Los mejores resultados se obtuvieron para un tiempo de 20 minutos y una concentración del 1%; sin embargo, estuvieron limitados por la cantidad de residuo a tratar mediante la sonicación. Finalmente, se procedió a realizar la fermentación tradicional y asistida por ultrasonidos. Por último, se realizó un análisis termogravimétrico del residuo sólido recuperado de la hidrólisis con el fin de analizar su posible uso en calderas de biomasa.

PALABRAS CLAVE

Biocombustible, energía renovable, pretratamiento, ultrasonidos, sonicación, hidrólisis, fermentación.

AGRADECIMIENTOS

La realización de este proyecto tiene un carácter especial, puesto que, con este se pone fin a una etapa de 5 años. Una etapa que se podría definir con las palabras: exigencia continua. Muchos son los conocimientos adquiridos durante este periodo, que no son solo científicos o técnicos, si no también filosóficos, lógicos e intuitivos y estos suponen un enorme desarrollo tanto intelectual como personal. Pero esta etapa no es una tarea fácil sin personas detrás que te apoyen en los momentos más difíciles y que te animan para superarte día a día.

Por tanto, considero este el mejor momento para dejar por escrito lo agradecido que estoy con todos ellos:

Gracias a mis padres, mis hermanos, familia, amigos cercanos (cuya lista es grande, pero en donde merecen una mención especial el AF Bresca, el AF García-Ganges y el AF Sánchez González del Tánago por su paciencia conmigo y nuestras profundas charlas) y a mi novia, Loreto; gracias a todos vosotros por nunca dejar de creer en mí y apoyarme incluso cuando todo me podía parecer perdido, ayudándome a superarme y a aprender a ser mejor.

Gracias a todos los profesores que me han alentado y han creído en mis capacidades y cualidades para avanzar y superar todo año tras año.

Y por supuesto gracias a mis tutores Rocio Maceiras y Víctor Alfonsín por confiar en este proyecto desde el primer momento, enseñarme el camino que debía seguir y darme las pautas necesarias para superar esta última “batalla” de mi vida estudiantil.

A día de hoy tengo claro, que todas estas personas han sido fundamentales para mi desarrollo y que, sin alguna de ellas, no hubiese conseguido que este año, aquel joven de 18 años que entraba con un sueño por la puerta de Carlos I en un ya lejano agosto del año 2016, se encuentre a punto de recibir el Real Despacho de Alférez de Navío de la Armada Española.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y Objetivos	6
1.1 Motivación del trabajo	6
1.2 Objetivos	9
2 Estado del arte	10
2.1 Panorama energético	10
2.1.1 Energías no renovables	11
2.1.2 Energías renovables	12
2.2 El Bioetanol.....	14
2.2.1 Definición	14
2.2.2 Usos del bioetanol.....	15
2.2.3 Tipos	16
2.2.4 Generaciones de bioetanol	17
2.3 El apoyo de las instituciones europeas a la investigación y desarrollo de biocombustibles...18	
2.4 El bioetanol en España.....	18
2.4.1 Interés y conocimiento del bioetanol en la población	19
2.5 El Bioetanol en la Armada Española	22
2.6 Proceso de obtención de bioetanol.....	23
2.6.1 Pretratamiento.....	23
2.6.2 Hidrólisis.....	26
2.6.3 Fermentación	28
3 Desarrollo del TFG.....	30
3.1 Metodología	30
3.2 Pretratamiento por ultrasonidos	31
3.2.1 Caracterización de la materia prima	33
3.2.2 Tratamiento con sonicador	34
3.3 Hidrólisis ácida	35
3.4 Análisis termogravimétrico.....	37
3.5 Medición de azúcares reductores	37
3.5.1 Método del DNS	37
3.5.2 Recta de calibrado.....	38

3.5.3 Cálculo de la absorbancia de una muestra	39
3.6 Fermentación.....	39
4 Resultados y Discusión	45
4.1 Caracterización de la materia prima.....	45
4.1.1 Cálculo de la celulosa	45
4.2 Análisis del licor madre	47
4.3 Caracterización de bioetanol obtenido	49
4.4 Caracterización energética	50
5 Conclusiones y líneas futuras	51
5.1 Conclusiones	51
5.2 Líneas futuras	52
5.2.1 Reelección de procesos	52
5.2.2 Investigación de la capacidad energética de la hoja de plátano.....	52
5.2.3 Cambio de materia prima.....	52
6 Bibliografía.....	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1- Vista del interior de un invernadero en Bajamar (isla de la Palma) con anotación de las diferentes partes de la platanera.	6
Figura 1-2 Plato mediano de la empresa Chuwa Plant [1]	7
Figura 1-3 Trabajador recolectando piñas de plátanos.....	8
Figura 2-1- Indicadores clave para la demanda de energía estimada, las emisiones de CO ₂ y la inversión, comparativa año 2020 en relación con 2019.....	11
Figura 2-2- Fotografía principales energías no renovables [6]	11
Figura 2-3- Esquema con las principales energías no renovables.....	12
Figura 2-4- El buque Juan Sebastián Elcano navegando en el parque eólico marino español “Wikinger” [11]	13
Figura 2-5- Escenario planteado para 2050 por la AIE del uso de la energías renovables para la generación de electricidad.....	14
Figura 2-6- Producción bioetanol por millón de galones en el año 2017 (RFA, 2017).	15
Figura 2-7- Gasolinera con combustibles E10 y E85 [19]	16
Figura 2-8- Clasificación de las generaciones de bioetanol [21]	17
Figura 2-9-Pregunta 1- Procedencia encuestados.....	20
Figura 2-10- Pregunta 2 de la encuesta y gráfico de respuestas.....	20
Figura 2-11- Pregunta 3 de la encuesta y gráfico de respuestas.....	21
Figura 2-12-Pregunta 4 de la encuesta y gráfico de respuestas.....	21
Figura 2-13- Pregunta 5 de la encuesta y gráfico de respuestas.....	21
Figura 2-14- Pregunta 6 de la encuesta y gráfico de respuestas.....	22
Figura 2-15-Esquema del sistema AIP de los submarinos S80+.....	22
Figura 2-16- Proceso de pretratamiento [32]	23
Figura 2-17- Transformación de celulosa en glucosa usando hidrólisis ácida [42]	27
Figura 2-18- Transformación de celulosa en glucosa usando hidrólisis enzimática [42]	27
Figura 2-19- Resumen gráfico de los procesos de pretratamiento e hidrólisis [50].....	28
Figura 2-20-Transformación de glucosa en etanol.....	29
Figura 3-1- Hojas y cortezas secas y trituradas	30
Figura 3-2- Resumen metodología del proceso.....	31
Figura 3-3- Residuo cortado (figura de la izquierda) y residuo triturado (figura de la derecha)	32
Figura 3-4- Vaso de precipitado con la disolución girando (figura izquierda) y disolución NaOH 1% y envase con perlas de NaOH (figura derecha).....	33
Figura 3-5 Montaje de reflujo	33
Figura 3-6- Proceso de sonicación	34
Figura 3-7- BADELIN SONOPLUS y esquema de su composición.....	34

Figura 3-8 -Montaje de filtrado por vacío (figura de la izquierda) y herramienta para medir el pH marcando 7 (figura de la derecha).....	36
Figura 3-9- Proceso de hidrólisis.....	36
Figura 3-10- Equipo Labsys Evo 1150.....	37
Figura 3-11 Reacción DNS [64].....	38
Figura 3-12- Proceso cálculo de la recta de calibrado.....	39
Figura 3-13 Representación de la recta de calibrado.....	39
Figura 3-14- Esquema preparación medio inóculo. Glucosa, peptona y extracto de levadura (imagen de la izquierda), autoclave “Med 20” (imagen central) e incubadora “OVAN Cienytech” con mezcla inocula (imagen de la derecha)	40
Figura 3-15-Matraz con sistema air-lock (imagen izquierda) e incubadora con dos matraces (imagen derecha).....	41
Figura 3-16- Baño de ultrasonidos	41
Figura 3-17 Montaje para la destilación	42
Figura 3-18- evaporador rotativo “LBX EVA 180”.....	42
Figura 3-19-Refractómetro “ABBE-REF 1”	43
Figura 3-20-Resultados de la recta de calibrado	43
Figura 4-1- Influencia de concentración de azúcares con diferentes concentraciones de NaOH con un tiempo de sonicación de 20 min.....	48
Figura 4-2 Influencia del tiempo en la cantidad de azúcares para una concentración de NaOH al 1%	48
Figura 4-3 Curva TG	50
Figura 4-4-Porcentaje de pérdida de masa sólida.....	50

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1- Ventajas y desventajas de las energías renovables y no renovables.....	14
Tabla 2-2-Reducción de emisiones de efecto invernadero frente a los combustibles fósiles	16
Tabla 2-3- Gasolineras con Bioetanol en España.....	19
Tabla 2-4- Gráfico de rango de edades.....	20
Tabla 2-5-Tabla comparativa de pretratamientos por sonicación de diferentes biomásas [38]	24
Tabla 2-6-Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de pretratamiento.....	25
Tabla 2-7-Tabla comparativa de parámetros entre diferentes hidrólisis [45].....	26
Tabla 3-1- Tabla comparativa de los resultados obtenidos en la sonicación con NaOH de diferentes investigaciones	32
Tabla 3-2 Tabla de experiencias.....	35
Tabla 3-3 Cálculo de la recta de calibrado	38
Tabla 4-1- Cálculo porcentaje de celulosa	45
Tabla 4-2-Comparativa de los porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina de diferentes materias primas.....	46
Tabla 4-3-Cálculo humedades	46
Tabla 4-4-Volumen de licor madre obtenido	47
Tabla 4-5-Comparativa a diferentes tiempos y concentraciones de la absorbancia.....	48
Tabla 4-6-Etanol obtenido tras la destilación.....	49

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Motivación del trabajo

Las Islas Canarias son un archipiélago conformado por ocho islas que se sitúan geográficamente en el océano Atlántico. Su situación geográfica cerca de la costa africana, pero en medio del océano, hace que su clima sea subtropical y esto haya hecho posible un desarrollo exclusivo de la flora y la fauna.

Dentro de esa flora se encuentra un producto con sello único en Europa, el plátano de canarias, con propiedades beneficiosas para la salud y una calidad inigualable respecto al resto de competidores en el mundo. Esto hace de este producto, la joya de la corona del sector primario en la comunidad autónoma.

Tras observar durante años y conocer de primera mano la opinión de agricultores y empresarios, sobre el escaso aprovechamiento de la platanera, ya que a día de hoy solo sirve para su comercialización el fruto que proporciona; se propone la idea que lleva por título este trabajo de fin de grado.



Figura 1-1- Vista del interior de un invernadero en Bajamar (isla de la Palma) con anotación de las diferentes partes de la platanera.

En la actualidad, siguiendo con las tradiciones centenarias de su cultivo, cuando una platanera deja de dar su fruto se tala y se deja caer al suelo para que, en ese mismo sitio, vaya creciendo lo que se

conoce como una “hija”. Esta se desarrollará hasta convertirse en una “madre” y finalmente, tras dar el fruto, se talará. Esta acción se repetirá de manera cíclica.

Esas plataneras taladas con el fruto ya recogido, no tienen ninguna utilización salvo servir de abono natural a dicha plantación. Según los agricultores de la zona, ese residuo que queda no es un buen abono, pero no se le puede dar otra salida ya que recolectarlo para quemarlo es difícil. En las islas no hay lugares destinados específicamente a ello, y quemarlo es perjudicial para el medio ambiente además de que esto no supone beneficio alguno para el agricultor. Por lo que se dejan pudrir y terminan como abono como se puede apreciar en la parte inferior de la Figura 1-1, donde además se ha señalado y nombrado las diferentes partes de la platanera.

En los últimos años, algunas empresas emergentes han surgido con diferentes ideas para la utilización de estos residuos y han puesto su foco de atención en estas grandes plantaciones plataneras. Es el ejemplo de la empresa peruana Chuwa Plant, la cual ha desarrollado un proyecto para la producción de platos descartables biodegradables hechos con las cortezas del tallo del plátano(Figura 1-2), como explica la biografía de su página web.

Otro ejemplo de este creciente interés por el aprovechamiento de los residuos del plátano, lo encontramos en un proyecto de la Universidad de Guayaquil en Ecuador, en donde diferentes investigadores han analizado la utilización de estos residuos como materia prima para la producción de materiales plásticos biodegradables.



Figura 1-2 Plato mediano de la empresa Chuwa Plant [1]

En cuanto a la máxima de estudio de este Trabajo de Fin de Grado, será tratar de conseguir el aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos de las plataneras (como las hojas) con el fin último de la obtención de bioetanol. Este es un hilo de investigación aún bastante inexplorado y poco estudiado.

Si el objetivo que se plantea en esta investigación fuese correctamente implantado y se les diera un fin a esos residuos, el beneficio sería inmenso ya que: se conseguiría despejar las plantaciones y con ello dar una mayor accesibilidad a los trabajadores a las fincas(en la Figura 1-3 se puede observar la dificultad del proceso de transporte de una piña de plátanos en el interior de una finca, la cual está llena de residuos en su suelo).

Además, se optimizarían los riegos reduciendo el consumo de agua, los abonos utilizados serían más efectivos porque se podrían repartir mejor y, sobre todo, se controlarían mucho mejor las plagas que amenazan día tras día las campañas de cultivo y que, en su mayoría, encuentran cobijo en estos residuos.



Figura 1-3 Trabajador recolectando piñas de plátanos

Esta es una investigación que, pese a tener algún predecesor, nunca ha abarcado un espectro tan amplio sobre el total aprovechamiento de la materia prima sobrante del proceso de cultivo de plátanos. Todo lo anteriormente descrito supondría, una mayor explotación de los recursos para los agricultores plataneros de todo el mundo, pero además sería un gran avance en la lucha por el medio ambiente. Por ello se conseguiría un doble objetivo que es el fin principal sobre el que se sustenta esta investigación.

El primero de los objetivos, es que el agricultor sea capaz de aprovechar el 100 % de sus cosechas y no como ahora que el único beneficio de estas plantaciones es la comercialización del plátano. Además de como se ha citado anteriormente, buscar la optimización de recursos necesarios para el cultivo.

El segundo es ofrecer una alternativa a los combustibles fósiles cuyo final se augura cercano y, además, llevan ya mucho tiempo siendo uno de los principales problemas para la contaminación de nuestro planeta. Por ello impulsando las denominadas energías limpias como es la investigación en sistemas de obtención de bioetanol, se está abriendo una nueva vía de desarrollo para un planeta más limpio.

1.2 Objetivos

El objetivo de este trabajo es el estudio del posible aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos para la obtención de bioetanol. Para ello se establecen los siguientes objetivos secundarios:

- I. Estudiar las diferentes técnicas existentes en la actualidad para el aprovechamiento de este tipo de residuos.
- II. Analizar y estudiar diferentes residuos lignocelulósicos.
- III. Experimentación del proceso de pretratamiento con la técnica de pretratamiento por ultrasonidos.
- IV. Estudiar la influencia del pretratamiento ultrasónico del residuo en la obtención de azúcares.
- V. Aplicar la técnica de fermentación no convencional por ultrasonidos.
- VI. Realizar un estudio termogravimétrico de la materia prima.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Panorama energético

Desde un punto de vista político-social, se ha podido observar que en el año 2017 se establecieron ciertos objetivos energéticos en la “Agenda 2030 de las Naciones”. En dicho documento se encuentran planteados 17 objetivos con 169 metas, que abarcan aspectos económicos, sociales y ambientales.

En lo relativo al medio ambiente, se establece la posibilidad de implementación de un desarrollo sostenible en el panorama energético mundial. En dicho documento se puede leer tres objetivos claros [2]:

1. Conseguir el acceso universal a fuentes de energía limpias
2. Alcanzar los objetivos contra el cambio climático del Acuerdo de París en 2040
3. Reducir las emisiones para mejorar la calidad del aire

Estos objetivos anteriormente citados, además de ser discutidos por la Naciones Unidas, fueron establecidos y analizados previamente por la “WEO (*World Economic Outlook*)”, que es un organismo dependiente del Fondo Monetario Internacional.

La WEO publica bianualmente informes en los que se realizan análisis de los factores más importantes, que puede afectar a la economía mundial a corto plazo. Entre los factores que se tienen en cuenta para la elaboración de estos informes, podemos encontrar debido a su gran relevancia, el panorama energético.

En su último número relativo al año 2020 cabe destacar que, para el panorama energético, la situación de la pandemia creada por la conocida COVID-19, también ha supuesto ciertos problemas y algunas ventajas, las cuales fueron analizadas por la WEO y comentadas por máximos dirigentes de las Naciones Unidas, las cuales son explicadas a continuación.

Una de las mayores problemáticas según el secretario general de la ONU, Antonio Guterres, es que el año 2020 iba a convertirse en un año trascendental para impulsar los objetivos del Acuerdo de París y su máxima, alcanzar en unas décadas el objetivo de cero emisiones netas, entre otras acciones. Este importante acuerdo se analizó y debatió ya en el año 2015, para dar una solución al cambio climático y a los efectos que este provoca en nuestro mundo. Siendo por tanto este acuerdo una respuesta unánime a un problema común. [3] La manera de alcanzarlo, el apoyo y forma de hacerlo, iba a ser discutido en una cumbre el año pasado el Glasgow, pero la pandemia frustró y ha retrasado estos planes.

En principio para el año 2060 alrededor de 120 países se han comprometido a cumplir con este objetivo vital para nuestro planeta. [4].

Pero pese a ser una pandemia con terribles consecuencias, el año 2020 también ha traído ciertos aspectos positivos para el planeta. La crisis de la Covid-19, provocó una disminución en el movimiento de las personas en todo el mundo. Por ejemplo, el sector de la aeronáutica quedó paralizado por el cierre del espacio aéreo en muchos países, además de la drástica caída de los desplazamientos de millones de personas en vehículos. Esto supuso una caída del 5% en la demanda energética de todo el mundo y el sector más afectado por ello fue el del petróleo, aunque según la AIE (Agencia Internacional de la Energía) también el carbón perdió bastante mercado y los expertos auguran que, tanto en Europa como en los Estados Unidos, su demanda caiga en años próximos drásticamente. Por el contrario, las energías renovables sorprendentemente emergieron debido a esta crisis, y pese a que la inversión en investigación ha sufrido una caída, esto denota que poco a poco se empieza a confiar en este tipo de energías. Como muestra la Figura 2-1 [5]

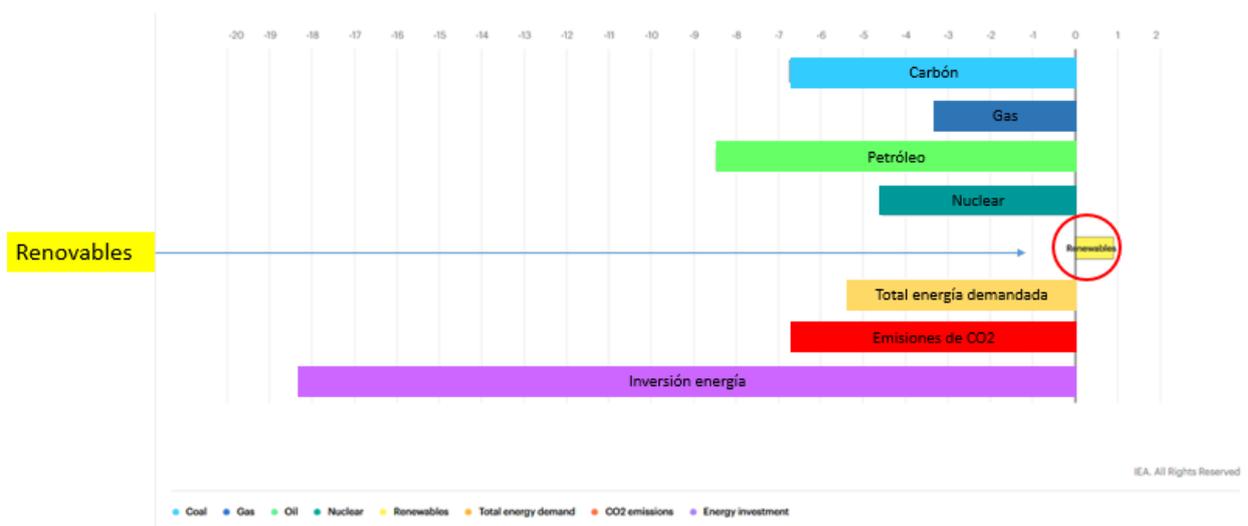


Figura 2-1- Indicadores clave para la demanda de energía estimada, las emisiones de CO2 y la inversión, comparativa año 2020 en relación con 2019

Relativo al panorama energético, existe una diferenciación entre las dos energías que abarcan todo el espectro de este. Estos dos grupos son los siguientes:

2.1.1 Energías no renovables

Las energías no renovables, son aquellas que se extraen de la naturaleza y tienen una posibilidad de obtención y explotación limitada, es decir son agotables.



Figura 2-2- Fotografía principales energías no renovables [6]

Los combustibles fósiles son sustancias con propiedades energéticas que se forman a partir de materia orgánica, la cual, ha sido sometida a altas presiones y temperaturas durante miles de millones de años.

Existen tres grandes combustibles fósiles que son el petróleo (mezcla de compuestos orgánicos), el carbón (roca formada por carbono) y el gas natural (mezcla de gases de origen natural). [7]

Por otro lado, dentro de las energías no renovables, podemos encontrar la energía nuclear que es aquella que se obtiene de las reacciones de núcleos de átomos de algunos isótopos radioactivos. Existen dos formas principales de generarse esta energía: la primera es a través de la fusión nuclear y la segunda es a través de la fisión nuclear. La principal diferencia entre ambas es que la fisión se forma con la combinación de núcleos de átomos ligeros para formar uno más pesado y en cambio la fisión es lo contrario, los núcleos pesados se descomponen en núcleos más pequeños. Las centrales nucleares utilizan la fisión para producir electricidad [8].

2.1.2 Energías renovables

Las energías renovables son las energías que proceden de la naturaleza y cuya fuente de recursos es inagotable como el sol, el agua, el viento...También son conocidas como energías limpias o energías alternativas y están en continuo desarrollo e investigación por grandes empresas.

Las fuentes de las que procede la energía son muy diversas, siendo las más importantes las que se mencionan y resumen a continuación:



Figura 2-3- Esquema con las principales energías no renovables

2.1.2.1 Solar

Este tipo de energía, junto a la eólica, son las más conocidas y desarrolladas. La energía solar se divide en dos subgrupos (fotovoltaica y solar térmica). La energía solar fotovoltaica se obtiene a partir de unas placas solares o fotovoltaicas que, gracias a la incidencia de luz solar, consiguen transformar esa energía solar en electricidad. La electricidad es más fácil de descarbonizar que otros combustibles. Por lo cual, está llamada a desempeñar un papel cada vez más importante, en un mundo que lucha por reducir sus emisiones de dióxido de carbono relacionadas con la obtención y utilización de energía. Por otro lado, se encuentra la energía solar térmica, la cual consiste en aprovechar la energía que genera el sol para ser transferida a un medio que sea portador de calor [9].

2.1.2.2 Eólica

La energía eólica, es aquella cuya principal fuente de energía es el viento. El movimiento continuo de las masas de aire, es aprovechado por el ser humano para generar energía. Esto se produce gracias a unos aerogeneradores que al girar convierten la energía cinética en electricidad. Los parques

eólicos, cada vez están más extendidos y no solo se encuentran en tierra, ya que también hay enormes parques eólicos en el mar [10].



Figura 2-4- El buque Juan Sebastián Elcano navegando en el parque eólico marino español “Wikinger” [11]

2.1.2.3 Geotérmica

Esta es una fuente de energía que aprovecha las altas temperaturas que se generan en el interior de la tierra. Las principales fuentes de esta energía son volcanes, géiseres, fumarolas... El uso de la energía geotérmica puede dar lugar tanto a electricidad como a energía térmica [12].

2.1.2.4 Hidráulica

La energía hidráulica es aquella que, al dejar caer una masa de agua a cierta altura considerable, pasando previamente por unas turbinas, genera electricidad [12]. Para la obtención de esta energía, se construyen presas y pantanos con el objetivo de almacenar y contener el agua y así poder usarla cuando se demande.

2.1.2.5 Mareomotriz

En cuanto a la energía mareomotriz, lo que le diferencia de la energía hidráulica es que, aunque las dos su principal recurso sea el agua, en la mareomotriz se genera con el movimiento de las mareas y corrientes en el mar. Con ese movimiento de las masas de agua marinas se consigue producir, tras un proceso mecánico, electricidad [13].

2.1.2.6 Biomasa

La biomasa es una fuente de energía procedente de la materia orgánica, ya sea vegetal, animal o transformada de forma artificial. Algunas de las sustancias más utilizadas son la caña de azúcar, maderas, cáscaras de alimentos; que son utilizados con el fin de crear energía térmica o principalmente biocombustibles. La energía de la que dispone la biomasa es debido al sol, ya que con el proceso de la fotosíntesis, tanto animales como vegetales, absorben la energía necesaria que será aprovechada más adelante para la creación de recursos. [10]

La utilización, investigación y desarrollo de las energías renovables se encuentra en auge desde hace ya algunos años, y como se puede observar en la Figura 2-1, donde se grafica la inversión en el año 2020 en relación con el año 2019, este tipo de energías es un gran atractivo para gobiernos y empresarios.

Este escenario, se corrobora con el horizonte establecido por la AIE para el año 2050. En él, como se puede observar en la Figura 2-5, donde se muestran gráficamente los datos, se puede analizar llamativas e importantes noticias. Estas noticias son por ejemplo el hecho de que más de la mitad de la energía eléctrica que se producirá en Europa será limpia o que África o Latinoamérica producirán su electricidad, casi plenamente, de una manera renovable, como se puede observar en la Figura 2-5.

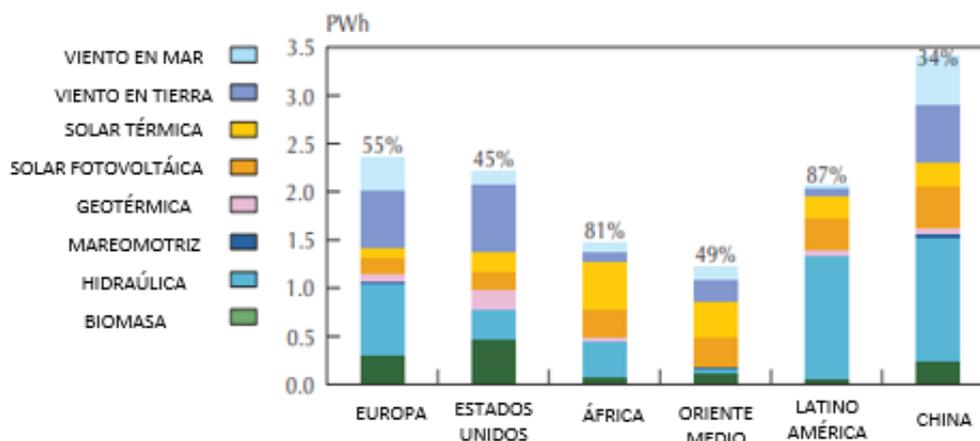


Figura 2-5- Escenario planteado para 2050 por la AIE del uso de la energías renovables para la generación de electricidad

Finalizada la contextualización de los principales tipos de energía conocidos en la actualidad y utilizados. En la Tabla 2-1 se comparan las principales ventajas y desventajas de estos.

Ventajas NO renovables	Inconvenientes NO renovables	Ventajas renovables	Inconvenientes renovables
Precio bajo	Agotables	Inagotables	Necesidad de mucha inversión
Gran conocimiento	Un accidente puede ser catastrófico (nuclear)	Seguras	Falta estudio
Mucha cantidad de productos derivados (petróleo)	Contaminantes	No contaminantes	Necesidad de buscar alternativas a muchos productos

Tabla 2-1- Ventajas y desventajas de las energías renovables y no renovables

Tras la comparación de las ventajas y desventajas de las energías renovables y no renovables, es posible concluir que, pese a que las energías no renovables tienen grandes ventajas como su gran conocimiento y precio relativamente bajo, tienen como competencia la inagotabilidad, seguridad y no contaminación de las energías renovables; cuyas características suponen del mismo modo unas importantes ventajas.

Además, se puede reseñar que la disminución del coste y el aumento de conocimiento de las denominadas energías limpias, es solo cuestión de tiempo. Por tanto, se concluye destacando que las ventajas de las energías no renovables son ampliamente superiores.

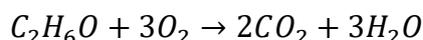
2.2 El Bioetanol

2.2.1 Definición

El bioetanol es un tipo de alcohol etílico, producido a partir de la fermentación de diversas materias primas de origen vegetal. Las cuales, deben tener un alto contenido en almidón, celulosa y sacarosa. Alguno de los ejemplos más característicos y utilizados en la obtención de este biocombustible son: la caña de azúcar, la remolacha o los cereales. Pero también se podrán utilizar cáscaras de frutas o algas entre el abanico de posibilidades de materias primas a utilizar [14].

Este biocombustible renovable contiene en su composición un 35% de oxígeno, lo que le brinda la posibilidad de reducir las emisiones contaminantes en su utilización. La combustión del bioetanol se

considera segura para el medioambiente y mejor para evitar el efecto invernadero, que los combustibles fósiles. Es cierto también, que no puede ser considerada como una energía puramente limpia ya que como se expone a continuación en su combustión desprende CO₂.



En la gráfica de la Figura 2-6, donde se muestra una gráfica que representa un estudio realizado por la RFA en el año 2017, se puede observar el reparto de la producción de bioetanol por millón de galones en el año 2017. En dicha gráfica, además, es posible observar cómo el grueso de la producción de bioetanol es abarcado por Estados Unidos, pero también llama la atención que Brasil ostenta el 27% de la producción de este combustible seguido de la Unión Europea y China.

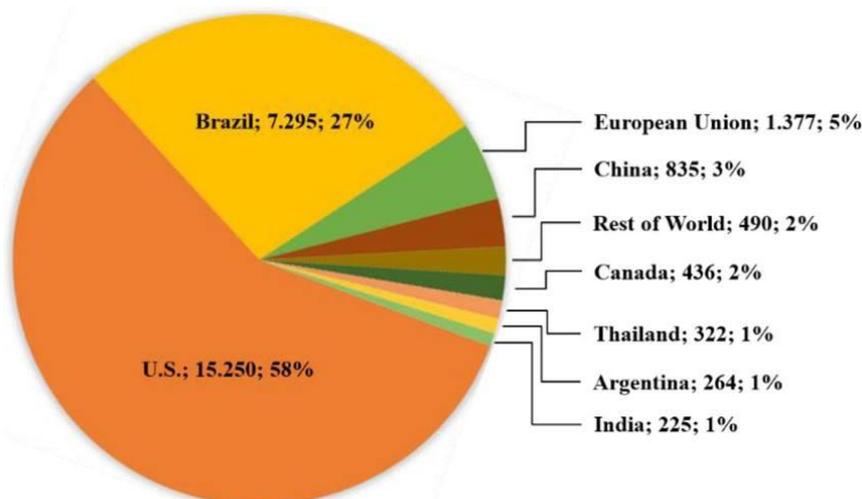


Figura 2-6- Producción bioetanol por millón de galones en el año 2017 (RFA, 2017).

2.2.2 Usos del bioetanol

El bioetanol producido a partir de biomasa lignocelulósica, está considerado uno de los principales sustitutos de los combustibles fósiles, debido entre otras cosas a bajo punto de ebullición, a su alto número de octanaje (número utilizado para medir la resistencia a la detonación de un combustible [15]) que es 108, su posibilidad de utilización en vehículos sin necesidad de modificaciones en sus motores o su buen contenido energético. El bioetanol es utilizado como combustible en solitario, pero como más comúnmente se encuentra es en conjunción con la gasolina.

Según el IDEA (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía), perteneciente al Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico y basándose en la orden ITC/2877/2008, en su Resolución de 27 de diciembre de 2013 de la Secretaría de Estado de Energía, en la cual establece los valores aplicables para el contenido energético y la densidad de los biocombustibles, la gasolina y el gasóleo de automoción (diésel) [16].

El contenido energético por volumen (tep/m³ o tonelada equivalente de petróleo), que es la cantidad de energía que se necesita desde la extracción de la materia, fabricación y posterior transporte de un producto hasta su destrucción, es de 0,5016 en el bioetanol frente al valor de 0,7643 de la gasolina o 0,8598 del diésel; y la densidad del biocombustible es de 0,7778 kg/l.

Además, el IDEA aporta otro interesante dato sobre la reducción de gases de efecto invernadero en una comparativa entre diferentes tipos de bioetanol frente a los carburantes de origen fósil, tal y como se expone en la Tabla 2-2 basado en información del IDEA.

Proceso de producción del biocarburante	Reducción de emisiones de gases de efecto invernadero
Etanol de paja de trigo	87%
Etanol remolacha de azúcar	61%
Etanol de madera	76%

Tabla 2-2-Reducción de emisiones de efecto invernadero frente a los combustibles fósiles

Respecto a uso de bioetanol en vehículos es necesario destacar, que desde el 12 de octubre de 2018 la Unión Europea obligó a cambiar la nomenclatura de los surtidores añadiendo unas etiquetas E5 Y E10, el significado de estas es que contienen un 5% y un 10% respectivamente de etanol [17].

Aun así también existen combustibles con un porcentaje mucho mayor de etanol, estos son los conocidos carburantes E85 que poseen un 85% de este sustituto de los combustibles fósiles. [18] Lo que supone un gran avance en la independencia del petróleo.



Figura 2-7- Gasolinera con combustibles E10 y E85 [19]

Pero no solo es utilizado como combustible, el bioetanol tiene muchos más usos, como la generación de energía eléctrica y calorífica. Es el ejemplo de las calderas de bioetanol, las cuales poseen un espacio donde se lleva a cabo la combustión y posteriormente ese mecanismo, activa un circuito que tras calentarse hace que gire una turbina que crea electricidad. Un proceso casi idéntico al de las calderas que utilizan combustibles fósiles o también comparables a las calderas de hidrógeno, por ejemplo, las cuales realizan el mismo trabajo que las anteriormente citadas, pero de diferente manera. Ya que este tipo, genera calor a bajas temperaturas. Esto se realiza debido a un proceso de combustión catalítica que impide la formación de sustancias tóxicas y perjudiciales en la atmósfera.

En resumen, los usos del bioetanol son variados, desde su utilización como carburantes de vehículos, como para la generación de energía eléctrica y térmica.

2.2.3 Tipos

El proceso de obtención de bioetanol, se basa principalmente en el aprovechamiento de materias primas ricas en tres sustancias (almidón, celulosa y sacarosa). Las cuales mediante un proceso de pretratamiento, hidrólisis y posterior fermentación se consigue obtener biocombustible. En función de estos tipos de sustancias, el bioetanol va a poder clasificarse en:

1. Biomasa a partir de productos ricos en almidón: Estos tipos de biomasa procede de productos agrícolas como es el caso del maíz, trigo, cebada...

2. Biomasa a partir de productos ricos en sacarosa: al igual que los anteriores, este tipo de biomasa procede principalmente de productos agroalimentarios como la remolacha, caña de azúcar...
3. Biomasa a partir de productos ricos en celulosa: La principal diferencia de este tipo de biomasa es que su obtención es a partir de los residuos agrícolas, forestales y alimentarios

Cabe destacar, que los compuestos lignocelulósicos, son el biopolímero más abundante en la Tierra. Se estima que este recurso supone el 50% de la biomasa mundial

2.2.4 Generaciones de bioetanol

Uno de los dilemas éticos más importantes a los que se enfrenta la producción de bioetanol, cuando se tiende a investigar, desarrollar o producir este producto es debido a su origen. El producto generado por cultivos que podrían usarse en alimentación tendría que ser utilizado para la obtención de bioetanol. Esta diferenciación está reglada por generaciones las cuales, actualmente están diferenciadas en cuatro [20].

El bioetanol o cualquier otro biocombustible de Primera Generación, es aquel cuya producción procede de cultivos que podrían estar destinados a la alimentación. Por el contrario, los de Segunda Generación son obtenidos a partir de biomasa que aprovecha recursos lignocelulósicos, cultivos que no se utilizan para la alimentación o desperdicios de plantas o desechos forestales. También existen en tercer lugar los biocombustibles de Tercera Generación, que son aquellos que se desarrollan a partir de biomasa de algas. Cabe destacar también que a día de hoy está en desarrollo una Cuarta Generación menos conocida a partir de dióxido de carbono por síntesis electroquímica, electrólisis oxidada e hidrogenación de petróleo.

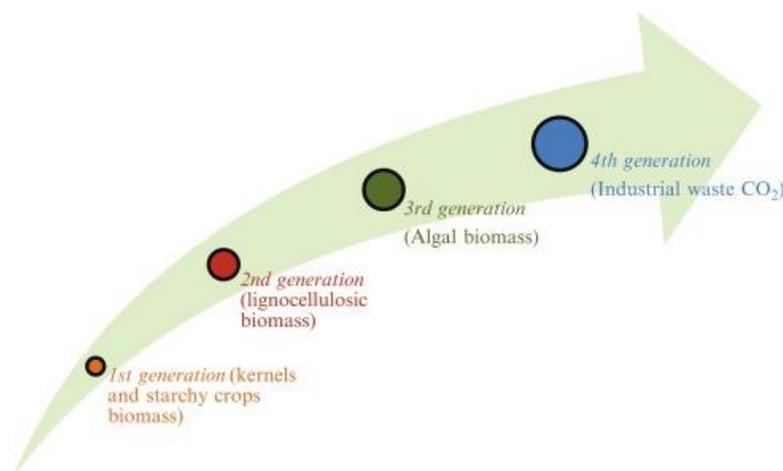


Figura 2-8- Clasificación de las generaciones de bioetanol [21]

La posibilidad de la utilización de algunos productos que se usan para la alimentación como es el caso de los cereales, supondría un grave problema para la población en el caso de una mayor utilización de estos en la creación de biocombustibles. Ya que, como advierten algunos economistas y expertos en un artículo de la Universidad de Barcelona [22], si el bioetanol se empieza a desarrollar a partir de biomasa de Primera Generación, supondría un encarecimiento de productos básicos para la población.

Como solución a este problema una posibilidad es la utilización de residuos (2ª generación) de la producción de alimentos para la obtención de bioetanol, como es el caso de este Trabajo de Fin de Grado. Esta línea de investigación planteada supondría evitar tener que llegar a ese dilema ético. Consiguiendo de esta manera, una combinación perfecta entre abaratar costes de la materia prima utilizada y evitar una inflación de productos de primera necesidad.

Como horizonte marcado por las instituciones españolas y europeas en los próximos años para la producción de biocombustible. La UE y los Estados miembros llevan casi dos décadas tomando medidas

(entre ellas, incentivos fiscales) para favorecer la producción eficiente de biocombustibles. La primera directiva sobre promoción de biocarburantes del año 2003.

Durante los últimos años ha habido muchas presiones políticas para hacer el uso de biocombustibles más sostenible. El hecho de que estos combustibles se produzcan, al menos en parte, a partir de materias primas agrícolas, ha producido cambios en los usos de las tierras que puedan haber generado emisiones adicionales de CO₂. Este desplazamiento de usos consiste en la creación de cultivos energéticos (para biocombustibles) que desplazan cultivos alimentarios que, a su vez, se crean a partir de la destrucción de sumideros naturales de carbono (como los bosques). Aunque estos procesos son muy difíciles de cuantificar desde un punto de vista científico (es difícil argumentar que un cultivo energético en Estados Unidos pueda causar la destrucción directa de bosques tropicales en Indonesia).

Es por ello que la UE ha decidido aplicar medidas mediante un enfoque de precaución. Así, la nueva Directiva 2018/2001, sobre Energías Renovables, establece una clara preferencia en relación con la materia prima a utilizar para la producción de biocombustibles. El uso de residuos para la producción de biocombustibles es claramente preferido frente a la creación de cultivos energéticos. Estos últimos tienen limitaciones, están sujetos a certificaciones y son controlados por la Comisión por si fueran necesarias medidas adicionales.

Los biocombustibles a partir de residuos son, por tanto, claramente favorecidos por la legislación de la UE que los considera biocombustibles "avanzados" o "de segunda generación". Los residuos más utilizados serían los agrícolas (evidentemente, los residuos del plátano, sin conocer los detalles técnicos, podrían ser una opción), los forestales y los urbanos (mediante la captación del biogás que se desprende de su descomposición). Las nuevas Estrategias sobre Economía Circular, De la Granja a la Mesa y sobre las Emisiones de Metano tienen por objetivo, entre otros, un mejor uso de recursos disponibles y seguirán favoreciendo la producción de biocombustibles a partir de residuos.

2.3 El apoyo de las instituciones europeas a la investigación y desarrollo de biocombustibles

Según el eurodiputado Gabriel Mato, los sucesivos Programas de Investigación de la Unión Europea, que tienen una duración de siete años, han apoyado y apoyan los esfuerzos por lograr progresos en los ámbitos de la gestión de residuos, la economía circular, la bioeconomía, una agricultura más eficiente, energías renovables y reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. El último Programa de Investigación de la UE, el Programa Horizonte 2020, tenía una dotación total de unos 80.000 millones de euros durante el periodo 2013-2020. España ha sido uno de los países más beneficiados por este Programa gracias a los buenos proyectos presentados por nuestras empresas.

El próximo Programa de Investigación, el Programa Horizonte Europa, está dotado con 95.000 millones de euros para el periodo 2021-2027 y también contempla la financiación de acciones de investigación en los ámbitos antes señalados u otros similares. A eso hay que sumarle 5.000 millones de euros para los años 2021-2023 recogidos en el Mecanismo de Recuperación.

2.4 El bioetanol en España

El uso del bioetanol comienza a ganar fuerza en el sector español de las energías, pero aún está lejos de conseguir lo que se está haciendo en Francia o lo que lleva desarrollándose años en Brasil o EEUU (países punteros en la fabricación y producción de bioetanol como biocombustible).

Según la organización europea Epure, que lucha por los intereses y el apoyo al bioetanol en Europa, existen en España siete empresas que producen Bioetanol. Por otra parte, la CNMC (Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia) solo declara cuatro 4 empresas como productoras de bioetanol en España (tres que lo obtienen en base a cereales y una que produce productos vinícolas).

En nuestro país, según la Asociación Española del Bioetanol(BIO-E) [23], el principal problema con el que se topan los productores y comerciantes de este producto, es la alta fiscalidad que supera a la

de la gasolina y el diésel. Esto hace poco competitivos los precios de este biocombustible en la guerra de los carburantes. Pero no solo eso, la BIO-E resalta el poco apoyo desde las instituciones con reglamentos y leyes que complican el desarrollo de estos en nuestro país. Para ello se encuentran solicitando un proyecto de ley, donde se apoye al fabricante de vehículos a transformar sus motores, para así ayudar al productor y también al distribuidor. Además, se encuentran instando al Gobierno de España a aprobar un plan que permita aumentar el porcentaje de bioetanol permitido en mezcla de gasolina (ahora mismo está regulado en un 10%). Pidiendo por tanto una mayor involucración de las cooperativas y la publicidad necesaria para impulsar este proyecto, según el presidente de la BIO-E.

Una de las peticiones de la (BIO-E) al Gobierno se encuentra en trámites y ha sido presentada al Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, para que así, tengan en cuenta y se incluya el combustible Súper bioetanol (E85) dentro de las etiquetas medioambientales ECO [24] (que llevan los vehículos híbridos, que sean o no enchufables o vehículos que funcionan con gas) en la siguiente actualización de julio de 2021, dentro del Plan de impulso de la cadena de valor de la industria de la automoción [25].

Actualmente existen en nuestro país tan solo cinco gasolineras que distribuyen bioetanol. Todas ellas declaran que el consumo de bioetanol es casi nulo. En el norte de España hace algunos años se utilizaba el combustible E85 para los coches de rally, pero el elevado precio de este provocó el fin del Súper bioetanol en España. Todas estas estaciones de servicio, poseen en sus surtidores biocombustible E10 desde que el 1 de enero de 2020, España pasó a formar parte del selecto grupo de países de la Unión Europea que permiten un 10% de etanol en su mezcla con el combustible fósil [26].

El resto de la oferta es muy variada, dependiendo de cada estación de servicio y se mostrarán a continuación en la Tabla 2-3- Gasolineras con Bioetanol en España.

Combustibles	Provincia	Municipio	Empresa
E10	MADRID	MADRID	SHELL
E85/ E25/ E10	ASTURIAS	LLANERA	ASIPO
E85/E10	LA CORUÑA	SANTIAGO DE COMPOSTELA	STAROIL
E85/E10	BARCELONA	IGUALADA	PETROMIRALLES
E85/E10	GUIPÚZCOA	SAN SEBASTIÁN	AVIA

Tabla 2-3- Gasolineras con Bioetanol en España

2.4.1 Interés y conocimiento del bioetanol en la población

No existiendo estadísticas actualizadas sobre el tema en cuestión, es el motivo que lleva a esta investigación a llevar a cabo una encuesta, a un grupo reducido de población a modo de consulta.

Para ello el día 16 de diciembre del año 2020 se crea una serie de cuestiones en la plataforma Google Forms, en donde dichas cuestiones están relacionadas con este Trabajo de Fin de Grado La encuesta finaliza con 480 respuestas el 16 de enero de 2021.

El rango de edades de los participantes es el que se muestra en el gráfico que aparece en la Tabla 2-4., donde los porcentajes más elevados de edades de los participantes, fueron el espectro entre 51-60 años y 21-30 años. Este es un resultado positivo ya que denota interés tanto en las personas adultas como de jóvenes.

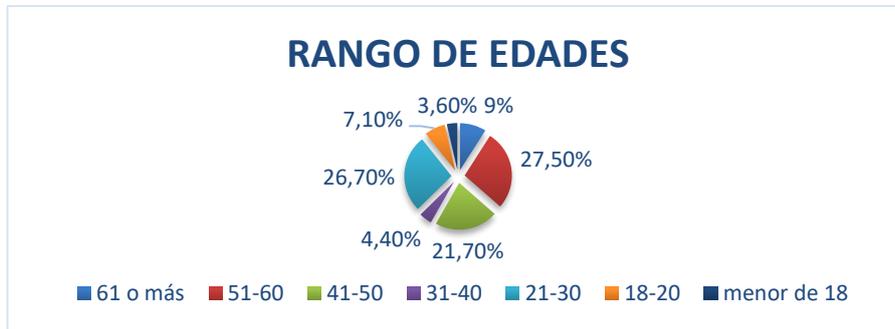


Tabla 2-4- Gráfico de rango de edades

En particular se realizaron seis preguntas. La primera de todas, relativa a la procedencia de los encuestados(Figura 2-9). Dicha pregunta se realiza para conocer el alcance de la encuesta.

El porqué de la separación de las Islas Canarias con el resto de la Península, es debido a la procedencia de la materia prima empleada en este trabajo y el fin de un alcance y conocimiento de esta investigación en los territorios isleños. Llama la atención que el porcentaje de residentes canarios que contestaron la encuesta fue bastante elevado, así como la participación de algunos extranjeros.

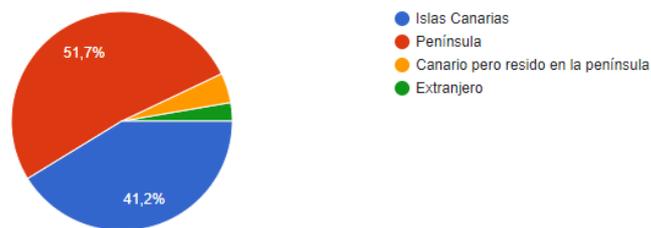


Figura 2-9-Pregunta 1-Procedencia encuestados

La segunda pregunta de este sondeo fue la siguiente: **¿Sabe usted qué es el Bioetanol?** A esta pregunta más de la mitad de los encuestados responde negativamente, como muestra la Figura 2-10. La explicación de ello, puede ser el gran desconocimiento de muchas de las energías renovables por gran parte de la población y denota una necesidad de educar e impulsar a los ciudadanos en el apoyo de este tipo de energías limpias.

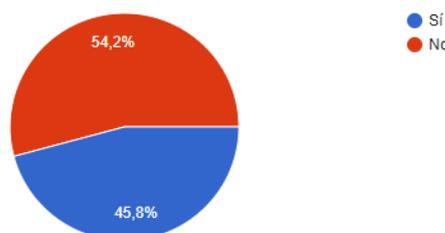


Figura 2-10- Pregunta 2 de la encuesta y gráfico de respuestas

En tercer lugar, se realiza la siguiente cuestión: **El Bioetanol es una fuente inagotable de energía renovable y emite un 40-80% menos de gases que provocan efecto invernadero. ¿Cree que es importante investigar su viabilidad?**

El resultado de esta pregunta, obtiene uno de los mayores porcentajes de recepción positiva con un 94,8% de síes como se puede observar en la Figura 2-11.

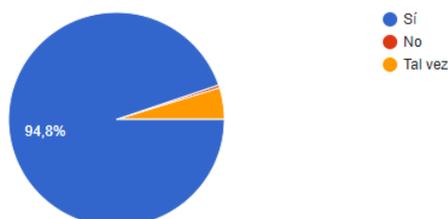


Figura 2-11- Pregunta 3 de la encuesta y gráfico de respuestas

Tras una breve introducción en la materia en cuestión, con la siguiente pregunta: **¿Cree que sería interesante poner en marcha una investigación, sobre la utilización de desechos naturales procedentes de las Islas Canarias?** la encuesta trata de focalizar el problema-solución en las propias islas, donde como se ha mencionado anteriormente es el lugar de procedencia de la materia prima obtenida y el objetivo de inicio de trabajo a largo plazo del proyecto.

Los resultados expuestos en la Figura 2-12, exponen una abrumadora victoria del sí, lo que muestra el gran interés por una parte de la población importante para la motivación del proyecto.

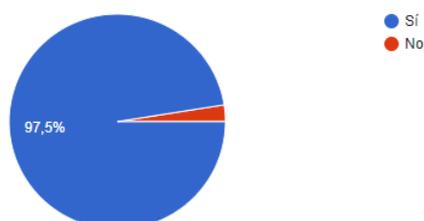


Figura 2-12-Pregunta 4 de la encuesta y gráfico de respuestas

A continuación, en cuanto a la penúltima pregunta: **¿Apostaría por el uso de este biocombustible como sustituto del petróleo?**, la incertidumbre y el desconocimiento de cierta parte de los encuestados supuso que más de un 28% eligiese la respuesta tal vez como su opción más acertada. Aun así, el sí es una vez más es la opción más elegida como se muestra en la Figura 2-13

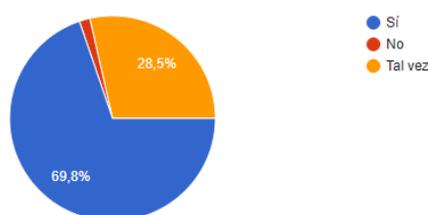


Figura 2-13- Pregunta 5 de la encuesta y gráfico de respuestas

Por último, se cuestiona a los encuestados la siguiente pregunta: **¿Cree que es importante que sea fomentado por las instituciones públicas el uso del bioetanol?**

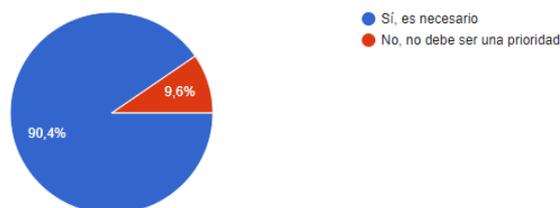


Figura 2-14- Pregunta 6 de la encuesta y gráfico de respuestas

Más del 90% responden afirmativamente y pese a que en el comienzo de la encuesta pocos cuestionados conocen qué es el bioetanol, esta última respuesta confirma el gran interés por esta energía y el pensamiento sobre él de cierta parte de la población

Finalizado el punto 2.4.1 y analizados los resultados, se desarrolla el siguiente punto relativo al uso de este biocombustible en la Armada Española.

2.5 El Bioetanol en la Armada Española

La utilización de bioetanol como biocombustible para la impulsión de plataformas es ya una realidad en la Armada Española la cual, en febrero del año 2020 oficializó la utilización de un innovador sistema de AIP (Air Independent Propulsion) en sus nuevos submarinos de la clase S80+.

Este moderno sistema AIP, cuenta con la integración de un elemento clave como es el reformador de bioetanol. Este elemento es esencial para la producción de hidrógeno puro utilizando bioetanol, ya que ese propio hidrógeno es utilizado junto a oxígeno líquido en la pila de combustible para la generación de electricidad y alimentar sistemas entre los que se encuentran su motor principal. En la Figura 2-15 se muestra un esquema del sistema de los submarinos S80 +, donde se encuentran los elementos que componen dicho sistema y entre los que se encuentra el elemento más característico que fue citado anteriormente (reformador de bioetanol). El esquema en sí muestra el proceso de alimentación con etanol, oxígeno e hidrógeno el reformador, el cual genera un gas reformado que alimenta las pilas de combustibles. Además se puede observar en la parte inferior del reformador una unión de este con el eliminador de CO₂, a través de un sistema de entrada y salida de agua del mar, con el objetivo de evitar expulsar gases al medio y así reducir la firma térmica y acústica del submarino. La discreción es el arma principal de un submarino.

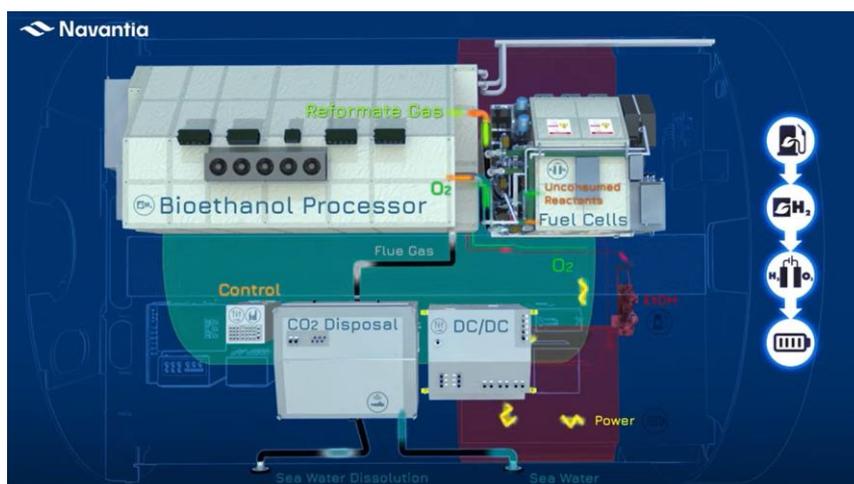


Figura 2-15-Esquema del sistema AIP de los submarinos S80+

Este sistema de tercera generación desarrollado por Navantia, en colaboración con la Armada Española, la multinacional española especializada en los sectores de infraestructuras, energía y agua

(Abengoa) y la empresa americana Collins Aerospace, en el proyecto BEST (Bio-Ethanol Stealth Technology) el cual servirá de propulsión para los nuevos submarinos S80+.

Entre las características principales de este proyecto se destaca la posibilidad de aportar la capacidad de largas inmersiones de hasta tres semanas, la posibilidad de servir para diferentes misiones, la novedad en el aumento de rangos de inmersión en aguas tropicales y sub-árticas hasta la profundidad total, la reducción a niveles mínimos de la firma acústica submarina y la posibilidad de operar que la clase S70. La empresa española Navantia destaca el uso del bioetanol como un punto muy positivo en estos nuevos submarinos, debido al bajo coste de este combustible, su seguridad y el hecho de ser una fuente de energía inagotable [27] [28].

2.6 Proceso de obtención de bioetanol

El bioetanol es un biocombustible que se obtiene a través de la hidrólisis y fermentación de materia orgánica, este proceso previo depende de la materia orgánica utilizada.

Para la obtención es necesario realizar previamente un proceso de pretratamiento, que puede ser físico, químico o biológico. A continuación, la materia ya pretratada, es sometida a un proceso de hidrólisis ya sea convencional (ácida o enzimática) o no convencional (ultrasonidos), para finalmente fermentar el licor madre obtenido, también por métodos no convencionales (ultrasonidos) o de manera convencional y obtener bioetanol.

2.6.1 Pretratamiento

La biomasa lignocelulósica, se compone principalmente de tres polímeros: la celulosa, hemicelulosa y lignina, cuya composición variará dependiendo de la biomasa utilizada [29]. De estos tres componentes anteriormente mencionados, sólo se pueden convertir en azúcares fermentables la celulosa y la hemicelulosa.

Es por ello que existe la necesidad de realizar un proceso previo a la hidrólisis y fermentación para romper las moléculas de lignina que rodean la celulosa, este proceso se denomina pretratamiento. Además de romper la capa de lignina que rodea la celulosa, el pretratamiento es utilizado para desunir el polímero hemicelulósico de las moléculas de celulosa y así con estas dos acciones posibilitan el acceso de reactivos hidrolíticos a las moléculas de celulosa [30]. En la Figura 2-16 se puede observar ilustrativamente el proceso de pretratamiento anteriormente mencionado.

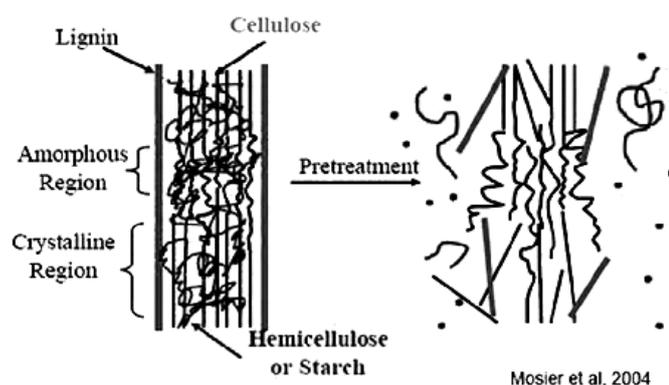


Figura 2-16- Proceso de pretratamiento [30]

Existen varios métodos de pretratamiento que se pueden dividir en tres categorías: físico, químico y biológico, pese a que algunos investigadores también destacan un cuarto (pretratamiento fisicoquímico), otros resaltan que es un término un poco ambiguo, por tanto, se explicarán los tres destacados.

2.6.1.1 Pretratamiento físico:

A través de los pretratamientos físicos, se puede aumentar el tamaño de los poros de la biomasa y el área superficial del material, así como reducir la cristalinidad y el grado de polimerización de la celulosa. Existen a su vez dentro de los pretratamientos físicos diferentes métodos, como pueden ser: fresado, extrusión mecánica, ozonólisis, pirólisis y sonicación. Para el desarrollo de esta investigación se ha empleado una técnica de pretratamiento con ultrasonidos, mediante el empleo de un sonicador [31].

El pretratamiento físico por sonicación, es un proceso que proporciona energía en forma de ondas sonoras. En acústica, un ultrasonido es aquel que supera los 20 kHz [32]. Es característico de este proceso, que solo los ultrasonidos tienen el suficiente poder energético para ser utilizados en procesos de pretratamiento de biomasa. En particular para la realización de este trabajo, se ha empleado en el pretratamiento una bocina sónica, formada por una varilla metálica que oscila en vertical a una frecuencia de 20 kHz en el interior de un vaso de precipitado.

El pretratamiento físico por sonicación provoca diferentes efectos en las partículas de la biomasa y provocan la homólisis, de los enlaces de lignina-carbohidratos para eliminar lignina y hemicelulosa y aislar celulosa. Para empezar, este proceso produce un ciclo rápido de presión, el cual altera la morfología de las partículas de la biomasa lignocelulósica, que se encuentran mezcladas con NaOH. Este fenómeno se produce debido a la formación de burbujas, que colapsan con la mezcla solido-líquido generando por tanto chorros de líquido que fragmentan, a través de microfracturas, las partículas y aumentan el área de la superficie. Estas microrroturas y el aumento superficial producen la eliminación de las uniones débiles y aumenta la posibilidad de acción de enzimas hidrolíticas que van a facilitar la fermentación de azúcares [33]- [34].

En cuanto a las burbujas que anteriormente se mencionan, son parte de un proceso denominado cavitación que está asociado a la sonicación la cual provoca la ruptura de enlaces de los polímeros. La diferencia principal entre este pretratamiento y otros y por qué se ha utilizado es sobre todo debido a que la sonicación no altera la composición química de la biomasa lignocelulósica y los cambios estructurales dependen de la energía de sonicación y del tiempo.

A continuación, se exponen algunos ejemplos de aplicación de pretratamiento en diferentes biomásas, donde también aparece los ajustes de sonicación y los resultados obtenidos en otras investigaciones.

Aplicación	Biomasa	Ajustes de sonicación	Resultados	Referencia
Pretratamiento	Madera	20-25 kHz	Eliminación de la lignina y hemicelulosa	[35]
Pretratamiento	Residuos de cebado del olivo	50-60 kHz	Eliminación de la lignina y hemicelulosa	[33]
Pretratamiento	Fibra celulosa del eucalipto	23-25 kHz	La accesibilidad a la celulosa aumentó sin mucho cambio en la estructura	[36]
Pretratamiento	Residuos del maíz(hojas)	20 kHz	La sonicación a gran amplitud durante 120 s redujo el tamaño de las partículas en 20 veces y aumentó el azúcar total	[37]

Tabla 2-5-Tabla comparativa de pretratamientos por sonicación de diferentes biomásas [38]

Teniendo en cuenta que la materia prima principalmente utilizada en este trabajo es la hoja de plátano (residuo, al igual que el ejemplo de la Tabla 2-5) se escoge pretratar a una frecuencia de 20 kHz por ultrasonidos.

2.6.1.2 Pretratamiento químico

Shuvashish Behera y colaboradores, expusieron en un estudio titulado “Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass” [39], que el pretratamiento químico se ha convertido en uno de los métodos más importantes para mejorar la eliminación de lignina y hemicelulosa y disminuir el grado de polimerización y cristalinidad. En sus escritos, destacan que los productos químicos que van desde agentes oxidantes, álcalis, ácidos y sales se pueden utilizar para degradar la lignina, hemicelulosa y celulosa de los desechos lignocelulósicos. Ácidos orgánicos como ácido oxálico, ácido acetilsalicílico y ácido salicílico también se pueden utilizar como catalizador, mientras que una mezcla orgánica o acuosa de disolvente orgánico con ácidos inorgánicos, como el HCl, también se podrían utilizar para romper los enlaces internos de lignina y hemicelulosa

2.6.1.3 Pretratamiento biológico

La gran ventaja de los pretratamientos biológicos es que a diferencia de los físicos y químicos el material utilizado es menos costoso, se consume menos energía y por tanto es más respetuoso con el medio ambiente. Sin embargo, este tipo requiere de microorganismos vivos para el proceso, unos microorganismos que poseen capacidades celulolíticas. Estos microorganismos son la podredumbre blanca y la suave y los hongos marrones, cuyas habilidades, para la eliminación de lignina y hemicelulosa sin casi efecto sobre la celulosa, son bien conocidas [40].

Tras explicar los tres tipos de pretratamiento existentes, se recogen la Tabla 2-6, las ventajas y desventajas de dichos procesos.

Pretratamiento	Ventajas	Desventajas
Físico	-Aumento del área de superficie de la biomasa y el tamaño de los poros -No requiere químicos -Reduce la cristalinidad de la celulosa	-Intensidad energética requerida muy elevada.
Químico	-Menor cantidad de ácido requerido. -Proceso eficiente (poca temperatura requerida) -Baja formación de inhibidores	-Corrosivo -Formación de inhibidores en la fermentación -Poco efectivo en biomásas lignocelulósicas
Biológico	-No creación de inhibidores -No necesidad de químicas o duras condiciones -Bajo requerimiento de energía	-Muy lento -Necesidad de microorganismos

Tabla 2-6-Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de pretratamiento.

Existen varias formas de analizar el proceso de hidrólisis y fermentación, con el fin último de la obtención de etanol. Es por ello que se realiza un análisis de las posibles vías de estudio experimental del hidrólisis y posteriormente se analizarán las dos posibles vías para realizar el proceso de fermentación.

2.6.2 Hidrólisis

La palabra hidrólisis procede del griego *hydor*-(agua) y *-lysis* (disolución). Según la Real Academia de la lengua española, este proceso es el desdoblamiento de una molécula por la acción del agua. La hidrólisis es, por tanto, una reacción química ácido-base en donde el agua interactúa con un ión rompiendo el enlace de otra molécula. Con este proceso se consigue que altere el pH. Existen dos tipos de hidrólisis principales: enzimática y ácida. Los procesos de hidrólisis a estudiar pueden ser tanto convencionales como no convencionales y son los siguientes:

2.6.2.1 Convencional

Hidrólisis enzimática: Las enzimas son normalmente proteínas con un elevado peso molecular que suele funcionar como versátiles y muy efectivos catalizadores biológicos. La celulosa puede ser hidrolizada con unas enzimas específicas. Los principales factores a tener en cuenta en la hidrólisis enzimática son: la calidad y concentración del sustrato, la actividad enzimática, el pretratamiento aplicado y las condiciones de pH y temperatura. La temperatura óptima para ello son 40-50 °C y un pH entre 4-5 [41]. Se realiza un esquema que se expone en la Figura 2-18- Transformación de celulosa en glucosa usando hidrólisis enzimática.

Hidrólisis ácida: este proceso lo que consigue es hidrolizar en un medio ácido la celulosa en glucosa, estos enlaces glucosídicos de la cadena molecular de la celulosa se separan con la adición de moléculas de agua [42]. La hidrólisis ácida de celulosa produce la formación de complejos ácidos, este proceso ocurre después de la destrucción de la estructura cristalina tras la disolución en ácido. Por tanto, podemos resumirlo en el siguiente orden, Celulosa- complejo ácido- oligosacáridos- glucosa. Los complejos ácidos que se suelen utilizar son: ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido nítrico [43] [44]. Como en la hidrólisis anterior se realiza un esquema explicativo del proceso en la Figura 2-17.

Parámetros	Hidrólisis ácida	Hidrólisis enzimática
Tiempo	CORTO	LARGO
Coste	BAJO	ALTO
Temperatura	ALTA	LIGERA
Inhibición del producto	NO	SI
Rendimiento del azúcar	BAJO	ALTO
Corrosión de los equipos	SI	NO
Subproductos no deseados	SI	NO

Tabla 2-7-Tabla comparativa de parámetros entre diferentes hidrólisis [45]

2.6.2.2 Por ultrasonidos

Hidrólisis enzimática: Los efectos de los ultrasonidos en las enzimas por las fluctuaciones de presión pueden perturbar la molécula enzimática. El tamaño de estas, puede afectar en el cómo es influenciado por la sonicación. Este proceso tiene pros y contras. Como positivo, según los científicos este proceso es bueno en ciertas enzimas, pero también tiene su parte mala ya que este proceso puede dañar la enzima sobre todo si la temperatura no se controla. Se ha demostrado, que este proceso puede ser utilizado en la producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulosa. El uso de la sonicación puede llegar a reducir los costes, reduciendo casi en un 50 % las células necesarias. La hidrólisis enzimática a 50 °C puede despolimerizar celulosa en glucosa en apenas 12 horas [46] [38].

Hidrólisis ácida: Este tipo se basa en un catalizador de ácido inorgánico [47] que se utiliza para hidrolizar los enlaces de éter. En cuanto al ácido a utilizar, se suele trabajar más con ácido sulfúrico diluido porque es menos corrosivo para los equipamientos que el ácido clorhídrico. El ácido sulfúrico

diluido necesita temperaturas mayores de 100 °C. El proceso de hidrólisis ácida por ultrasonidos, depende mucho de dos factores muy importantes para el proceso, la concentración de masa y la duración de la sonicación. Las condiciones óptimas para este proceso es una concentración de ácido del 2 % y un tiempo de sonicación de 45 min. Según un estudio que realiza hidrólisis ácida, el proceso de sonicación a 80 °C usando un 10 % de ácido sulfúrico, cede aproximadamente 32 g de glucosa por cada 100 g de paja en unos 50 minutos [38].

El tratamiento de hidrólisis ácida se utiliza principalmente para eliminar los dominios amorfos en la celulosa y dejar dominios mayoritariamente cristalinos, como nanocristales de celulosa para transformación de las cadenas de polisacáridos en azúcares. Para este proceso se utiliza H₂SO₄, ya que es el más eficaz [48].

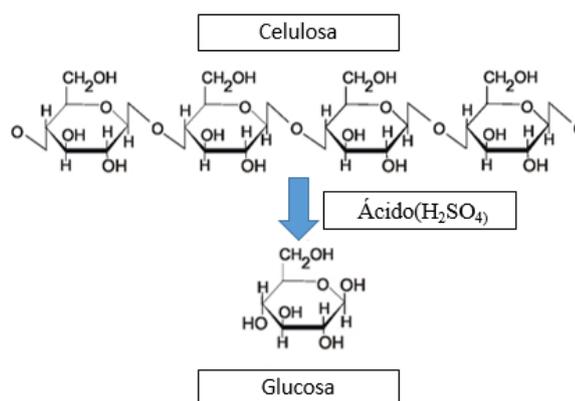


Figura 2-17- Transformación de celulosa en glucosa usando hidrólisis ácida [49]

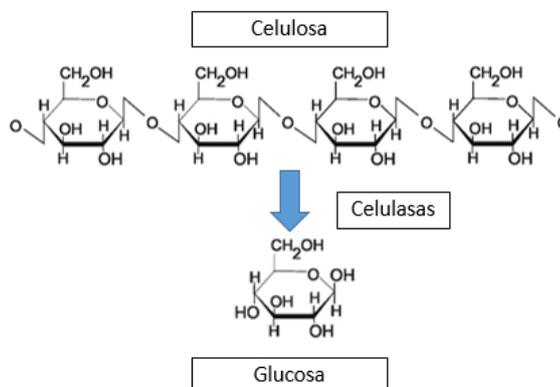


Figura 2-18- Transformación de celulosa en glucosa usando hidrólisis enzimática [42]

A modo de esquema se expone la Figura 2-19, donde se resume el proceso que se ha ido describiendo anteriormente. Mostrando el esquema, en primer lugar, la biomasa formada por celulosa, lignina y hemicelulosa, la cual tras un proceso de pretratamiento se disgrega. Finalizado el pretratamiento y los componentes de la biomasa desunidos, se da paso a la hidrólisis. Tras este proceso, se dividirá el residuo en líquido hidrolizado (que posteriormente será utilizado para la fermentación) y residuo sólido

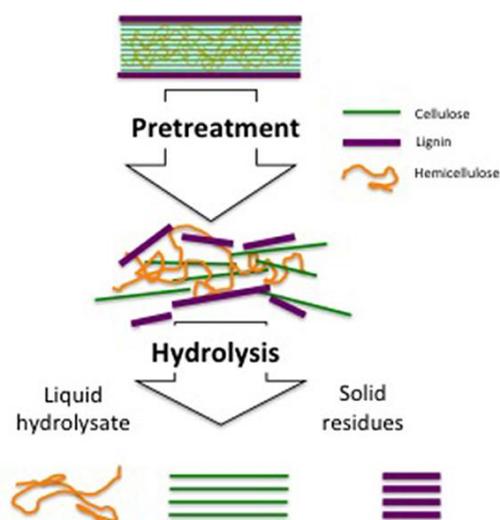


Figura 2-19- Resumen gráfico de los procesos de pretratamiento e hidrólisis [50]

2.6.3 Fermentación

La fermentación es el proceso por el cual los azúcares que se obtienen por enzimas de microorganismos se descomponen. Cabe destacar que del mismo modo que ocurre con la hidrólisis, se pueden diferenciar técnicas convencionales y técnicas no convencionales como es la fermentación por ultrasonidos. Aunque también, existe otra diferenciación de técnicas de fermentación. Existen principalmente 2 las SSF (simultaneous saccharification and fermentation) y las SHF (separate hydrolysis and fermentation), siendo la escogida la SHF y es la que se expone y diferencia a continuación:

2.6.3.1 SHF Convencional

La fermentación convencional de etanol es un tipo de fermentación en el cual las moléculas de azúcares se descomponen por levaduras en alcohol y CO₂ para la producción de etanol (Figura 2-20).

El departamento de Microbiología de la Universidad Mahari-shi Dayanand, Rohtak, India, realizó hace unos años una fermentación del hidrolizado enzimático de residuos del plátano pretratados con ácido y *S.cerevisiae*. La fermentación se realizó utilizando una concentración inicial de azúcares reductora de 40 g/L de azúcares a, 150 rpm y 30 °C durante 30 h y se estimó la producción de etanol cada 6 h. El medio de fermentación se esterilizó en autoclave a 121 °C durante 15 minutos, enfriado e inoculado con un cultivo de semillas de 24 h de *S. cerevisiae*. [51]. Este es un proceso tradicional y muy conocido, pero tiene otros competidores con muchas mejoras y novedades, que abaratan costes, aumentan rendimientos, concentraciones finales, etc.

2.6.3.2 SHF Por ultrasonidos

Este proceso, ha sido estudiado por el Royal Society of Chemistry [52] y consiguieron estudiar dos enfoques diferentes. El primero la sonicación de células de microbios y el segundo con una sonicación intermitente de la mezcla fermentada durante el periodo de fermentación.

Este proceso de fermentación por ultrasonidos depende de cinco parámetros: el tiempo de fermentación (de 30-360 min), la temperatura (de 30-50°C), la carga de sólido(2.5-15% w/v), el pH y la concentración de levadura que sigue la siguiente fórmula:

$$Rendimiento(\%) = \frac{C_{bioetanol}}{0,51 \cdot f_{celulosa} \cdot CS_{substrato} \cdot 1,111} * 100 .$$

Donde la C Bioetanol (g/L) es la concentración máxima de etanol al final de la fermentación, f de celulosa es la fracción celulosa en la biomasa pretratada y C Sustrato es la concentración de sustrato al comienzo de SSF.0,51 es el factor de conversión de glucosa en etanol y 1,11= factor de conversión para la deshidratación en la polimerización a la glucosa.

Los resultados obtenidos en la investigación, concluyeron que la concentración final de etanol y de masa celular obtenida con la sonicación fue un 10% superior a la obtenida con agitación mecánica.

Pero no solo ese estudio ha destacado los amplios beneficios de la fermentación por ultrasonidos, otro estudio también destaca una gran mejora de la fermentación de la glucosa por parte de *S. cerevisiae* para producir etanol en condiciones de sonicación suaves. Esta fermentación que muestra el estudio, se llevó a cabo en un baño de ultrasonidos a una frecuencia de 40 kHz y una potencia teórica de 120 W [53].

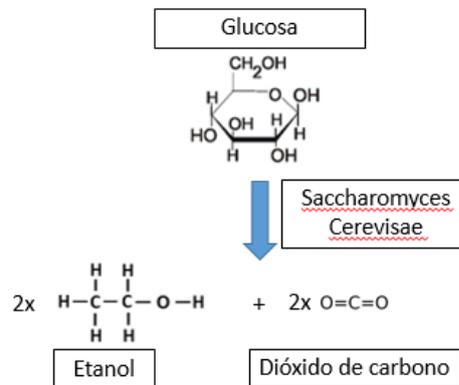


Figura 2-20-Transformación de glucosa en etanol

En base a lo anteriormente expuesto y explicado, se realiza el desarrollo y posterior análisis de resultados. Los métodos seleccionados en sucesivos apartados, se basan en la información relativa al Estado del Arte, tras un planteamiento de cuáles son los mejores procesos a elegir basando la elección en la materia prima, tiempo y material disponible.

3 DESARROLLO DEL TFG

En este apartado se expondrá la metodología llevada a cabo en la realización de los ensayos, así como los métodos de análisis para caracterizar los productos obtenidos y diferentes fases del trabajo experimental en esta investigación.

En primer lugar, se describirá la metodología empleada en este trabajo, para a continuación, entrar en la fase experimental: Se detallará el pretratamiento realizado con la materia prima empleada, la fase de hidrólisis, un apartado de caracterización de licores y otro relativo a la fermentación. así como un apartado de análisis termogravimétrico.

3.1 Metodología

Tras la obtención de la materia prima (*Musa paradisiaca*) procedente de una finca de plátanos en la Isla de La Palma y tras su secado en el exterior, se transporta al laboratorio, donde se inició una fase de triturado para facilitar el trabajo y tratamiento del residuo. El resultado previo y posterior del triturado de la materia prima aparece expuesto en la Figura 3-1.



Figura 3-1- Hojas y cortezas secas y trituradas

Tras la trituración de la materia prima, se comienza la primera gran parte, de las tres existentes (pretratamiento, hidrólisis y fermentación) del proceso: el pretratamiento. Este, se realiza juntando los residuos lignocelulósicos secos y triturados con NaOH y sometiéndose a un proceso de pretratamiento con ultrasonidos.

A continuación de la sonicación, se realiza un filtrado en vacío y continuo lavado para reducir el pH básico de la mezcla de residuo con hidróxido de sodio buscando que sea neutro, ya que más tarde este

será mezclado con ácido. Posteriormente, se seca el residuo lavado y se sigue trabajando con este siempre que su humedad esté por debajo del 10 %.

Tras ello, se realiza la hidrólisis ácida. Sometiendo a continuación, el sub-residuo a altas presiones y un posterior centrifugado y así poder extraer líquido. El sólido restante se emplea para el estudio de la capacidad calorífica del residuo pretratado e hidrolizado. Con el líquido se podrá estudiar la absorbancia y concentración de azúcares, además con este se realizará más adelante la fermentación y destilación de alcohol.

Toda esta metodología que se desarrolla más profundamente a continuación, viene esquematizada es la Figura 3-2.

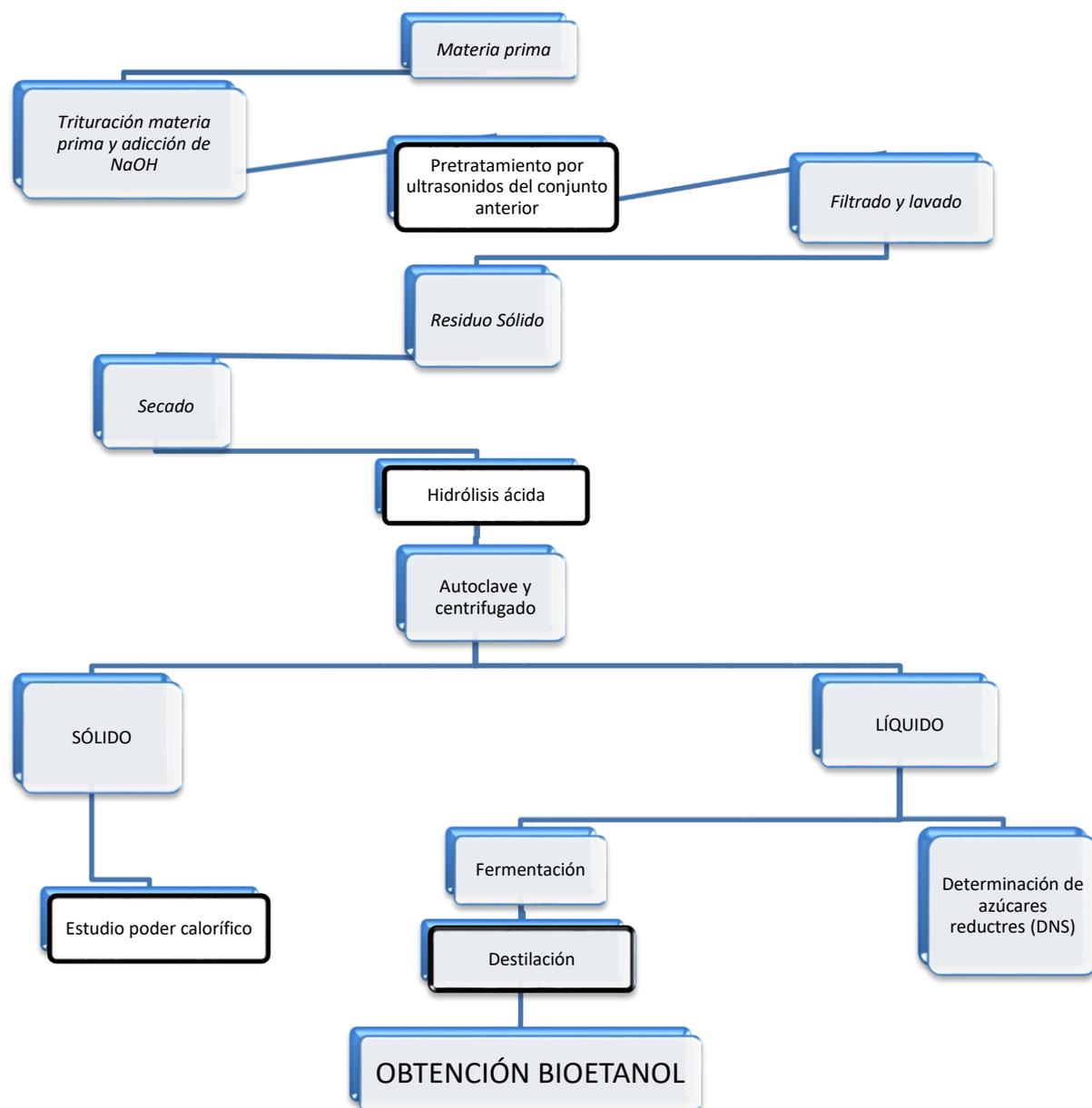


Figura 3-2- Resumen metodología del proceso

3.2 Pretratamiento por ultrasonidos

La finalidad principal de este proceso es la desunión de la lignina y hemicelulosa de la celulosa. El pretratamiento elegido en este trabajo es el pretratamiento físico por ultrasonidos. Para poder realizar

este proceso, son necesarias una serie de acciones previas como la trituración y la preparación de disoluciones NaOH.

Trituración

Como se explica anteriormente, antes de llegar a la primera parte de este proceso, es necesario hacer ciertos procesos anteriores. Es el caso de la trituración de hojas de plátano, las cuales son transformadas en partículas de menos de 1 mm de longitud.

Este proceso se realiza en primer lugar cortando con tijeras las hojas en tiras, de una longitud aproximada de 10 cm, y una anchura de aproximadamente la mitad. Este corte inicial se realiza debido a las dimensiones de la trituradora donde fue cortado el residuo. Fueron necesarios varios procesos de triturado para que el residuo quedase de la manera esperada y citada en el párrafo anterior. Como se muestra en la Figura 3-3.



Figura 3-3- Residuo cortado (figura de la izquierda) y residuo triturado (figura de la derecha)

Tras la finalización de este proceso y con este residuo ya preparado para poder trabajar se continúa al siguiente paso del desarrollo.

Preparación de disoluciones NaOH

Para la preparación de estas disoluciones de NaOH y estudiar cual era la más adecuada para el objetivo final, se realizaron tres disoluciones con diferentes porcentajes en peso de hidróxido, al 1 %, 2 % y 3 %. para analizar su influencia en el proceso del tratamiento.

El motivo de la utilización de hidróxido de sodio para realizar el pretratamiento, se basa en que varios estudios han destacado que favorece el proceso de sonicación [54]. Algunos resultados de las investigaciones, en los que se basa esta afirmación se muestran en la Tabla 3-1.

Material	Resultados	Referencia
Caña de azúcar	Eliminación del 75 % de lignina y recuperación de la celulosa al 99 %	[55]
Paja de trigo	Más de 9 % de la hemicelulosa extraída en comparación con un proceso no sonicado	[56]
Madera de álamo	Eliminación del 96 % de la lignina y el 75 % de la hemicelulosa	[57]
Rastrojos de maíz	Eliminación del 46 % de la lignina	[58]

Tabla 3-1- Tabla comparativa de los resultados obtenidos en la sonicación con NaOH de diferentes investigaciones

La disolución se realiza en un equipo de mezclado y girado de la marca *DAIHAN Scientific* como se observa en la Figura 3-4.



Figura 3-4- Vaso de precipitado con la disolución girando (figura izquierda) y disolución NaOH 1% y envase con perlas de NaOH (figura derecha)

3.2.1 Caracterización de la materia prima

Una parte importante del proceso de caracterización de la materia prima útil es el cálculo del porcentaje de celulosa en la hoja, el cual será realizado mediante el método de Van Soest Wine [59]

Para ello se toma 1 g de muestra y se seca en una estufa a 105 °C durante 8 horas. Tras el secado, se pesa y se le añade a la muestra 15 ml de C₂H₄O₂ y 1,5 ml de HNO₃ concentrado.

A continuación, se realiza un montaje de reflujo (Figura 3-5) donde se introduce la mezcla a 40 °C un tiempo de 20 minutos. Este montaje se realiza para mantener la reacción con una temperatura constante y por tanto se evita la pérdida de disolvente. Esta pérdida se consigue obviar ya que el líquido se evapora y se condensa por el refrigerante del reflujo, retornando este al matraz. Finalizados los 20 minutos se filtra dicha mezcla, siendo lavada con etanol y se vuelve a secar en la estufa a 105 °C durante 24 horas.

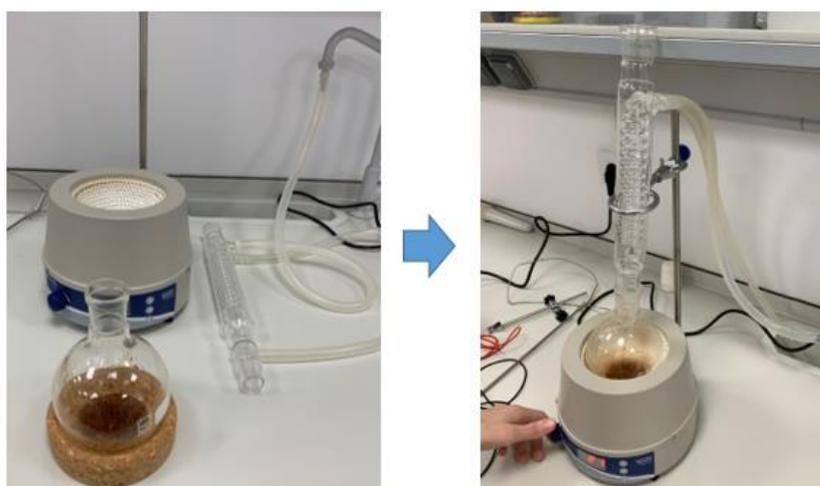


Figura 3-5 Montaje de reflujo

Para finalizar y tras el secado, la muestra sólida es introducida en una mufla, donde se incinera a 504 °C durante 3 horas y finalmente se realiza el siguiente cálculo.

$$\%celulosa = \frac{Masa\ después\ de\ secado - (Masa\ incinerada - Masa\ de\ filtro)}{Masa\ inicial} \cdot 100$$

3.2.2 Tratamiento con sonicador

Para este proceso, se han empleado 4g de residuo lignocelulósico y 40 ml de NaOH, para así realizar esta mezcla en una ratio 1:10 (peso-volumen). Este transcurso se ha repetido en varias ocasiones, con diferentes tiempos y con diferentes porcentajes de NaOH para, como más adelante se demostrará, elegir el mejor de todos los procesos.

Para el pretratamiento, se emplea un método no convencional por ultrasonidos. Para ello se utiliza un sonicador “BADELIN SONOPLUS”(Figura 3-7), que emite ultrasonidos en una frecuencia de 20 kHz; el cual se empleará seleccionando una amplitud del 50 % de la máxima permitida y el tiempo requerido para cada una de las muestras; variando dependiendo del porcentaje de hidróxido de sodio y el tiempo de sonicación la energía utilizada. Este proceso, se realiza con el equipo que se muestra a la derecha de la Figura 3-7Figura 3-6, que está compuesta por un generador de altas frecuencias, un transductor de ultrasonidos que posee un sistema de oscilación ultrasónico con una bocina de refuerzo y una varilla(sonotrodo). El residuo tras ser mezclado e introducido en un vaso de precipitado se ajusta la posición, para que la varilla quede en su interior y se ajusta el parámetro del tiempo en la unidad principal de la máquina con una limitación de la sonda, la cual no puede ser utilizada para volúmenes mayores a 50 ml. El esquema del proceso se muestra en la Figura 3-6.



Figura 3-6- Proceso de sonicación



Figura 3-7- BADELIN SONOPLUS y esquema de su composición

En la Tabla 3-2, se muestran las catorce experiencias realizadas con diferentes porcentajes de NaOH y diferentes tiempos de sonicación. Mostrándose también la energía empleada en cada proceso.

Experiencia	% NaOH	Tiempo	Energía(KJ)
1	1	20	29789
2	2	20	32415
3	1	25	42661
4	1	30	47819
5	1	30	51026
6	1	40	68462
7	3	20	44589
8	3	30	52796
9	1	15	34132
10	1	20	29905
11	1	20	34538
12	1	20	33436
13	1	20	32991
14	1	20	32835

Tabla 3-2 Tabla de experiencias

Tras la finalización del pretratamiento por ultrasonidos, habiendo conseguido romper la capa de lignina que rodea la celulosa y desunido el polímero hemicelulósico de las moléculas de celulosa, se realiza un siguiente proceso necesario para el fin deseado como es la hidrólisis ácida convencional.

3.3 Hidrólisis ácida

Finalizado el pretratamiento por ultrasonidos, para la continuación del desarrollo del proceso de obtención de bioetanol y antes de pasar al siguiente gran proceso (la hidrólisis ácida), es necesario pasar, como se establece en la Figura 3-2, en primer lugar por el filtrado y lavado de residuo lignocelulósico sonificado. El método seleccionado para este estudio es el de hidrólisis ácida convencional, debido principalmente a la ventaja de tiempo frente a la enzimática.

Para el filtrado, se realizó un montaje de filtración a vacío como el que se presenta en la Figura 3-8. Una vez finalizado este proceso, se procede al lavado de la muestra para eliminar los residuos de hidróxido sódico que pueda contener, El lavado se realiza hasta obtener pH 7 en el líquido de lavado.

De media fueron necesarios unos 20 lavados para conseguir reducir el pH a 7. Los primeros 15 lavados se realizan con agua corriente y los últimos con agua destilada. Al finalizar cada lavado, se vierte parte del líquido obtenido en un vaso de precipitado para poder medir el pH. Este proceso se repite hasta que el medidor de pH marque 7.



Figura 3-8 -Montaje de filtrado por vacío (figura de la izquierda) y herramienta para medir el pH marcando 7 (figura de la derecha)

Tras la finalización del proceso de filtrado y lavado previo, se lleva a cabo el secado del residuo sólido obtenido en una estufa a una temperatura de 60 °C durante 14 horas. Después de completar el secado del residuo, se mide el porcentaje de humedad que tiene para comprobar que tenga un valor inferior al 10 %.

Para llevar a cabo la hidrólisis se mezcla el residuo sólido con ácido sulfúrico al 1,5% en peso en una proporción 1:10 (peso sólido: volumen de ácido). En un matraz Erlenmeyer; se tapa con un tapón de celulosa y se recubre con papel de aluminio. A continuación, se introduce en un autoclave eléctrico “MED 20” (Un autoclave es un recipiente metálico de paredes gruesas con cierre hermético, que permite trabajar con vapor de agua a alta presión y alta temperatura [60]); se ajusta la temperatura de este a 121 °C durante 50 minutos.



Figura 3-9- Proceso de hidrólisis

Una vez finalizada la hidrólisis, es necesario separar el licor madre obtenido, que contiene los azúcares hidrolizados, del residuo sólido. Este proceso se lleva a cabo en una centrifugadora, que trabajará durante 12 minutos a 4000 rpm. Una vez pasado ese tiempo se recoge el líquido sobrenadante que se utilizará para determinar la concentración de azúcares reductores y el sólido se lava y se seca para proceder a su análisis termogravimétrico. Este proceso se resume gráficamente en la Figura 3-9.

3.4 Análisis termogravimétrico

El objeto de este análisis es el estudio del residuo sólido después de la hidrólisis con el fin de comprobar su validez para la generación de energía térmica. Para ello toma una muestra de residuo sólido pretratado, hidrolizado y previamente secado, en una cápsula, y se pesa para conocer la cantidad de materia inicial. Posteriormente se introduce en un equipo “Labsys Evo 1150”(Figura 3-10) y se somete a un ciclo de trabajo, el cual tiene una primera fase de estabilización durante 6 minutos a una temperatura de 27,8 °C. Tras ese tiempo, aumenta la temperatura a la que se ve sometida la muestra a razón de 10 °C/min hasta una temperatura final de 698 °C. Tras ello se espera al enfriamiento del sólido y a la disminución de la presión a la que se ve sometida la muestra, para posteriormente estudiar el porcentaje de pérdida del sólido durante el proceso.



Figura 3-10- Equipo Labsys Evo 1150

3.5 Medición de azúcares reductores

Obtenido el líquido madre tras la hidrólisis, se procede a la caracterización del líquido. Esta caracterización, consiste en un proceso de medición y comparación de los azúcares que componen el líquido madre y para ello se realiza el método del DNS.

3.5.1 Método del DNS

El método DNS es una técnica colorimétrica basada en una reacción redox que ocurre entre el DNS y los azúcares reductores presentes en la muestra, ya que en presencia de azúcares reductores el 3,5-dinitrosalicílico es reducido a 3,5-aminosalicilato, como se muestra en el esquema realizado en la Figura 3-11. Seguido de la determinación espectrofotométrica a 540nm de los azúcares reductores. Esta técnica, sirve para cuantificar los azúcares reductores producidos para cuantificar los productos de una reacción enzimática [61].

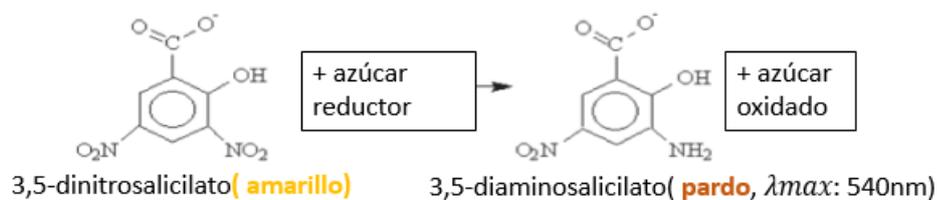


Figura 3-11 Reacción DNS [62]

Previo a la realización del método, es necesario la preparación del reactivo DNS. Para ello se toman 0,8 g de NaOH y se le añaden 20 ml de agua en un vaso de precipitado. En agitación, se le añaden lentamente (para evitar apelmazamientos) 15 g de Tartrato de sodio-potasio, para a continuación añadir agua hasta los 40 ml.

A la mezcla obtenida y con el Tartrato disuelto, se añade lentamente en agitación 0,5 g de ácido 3,5 dinitrosalicílico y se deja agitando aproximadamente unas 15 horas. Tras ello, se filtra la mezcla y se vierte el líquido filtrado en un matraz aforado y se enrasa 50 ml.

3.5.2 Recta de calibrado

Habiéndose obtenido el reactivo, se realiza la recta de calibrado de azúcares con el fin de determinar la concentración de azúcares reductores en los diferentes ensayos. Para ello, es necesario realizar disoluciones de diferente concentración de glucosa (ya que la estructura básica del azúcar es la glucosa y se transforma celulosa en glucosa), en un rango de concentraciones desde el valor 0 hasta el 1,75. Para la realización de dicho cálculo se construyó la Tabla 3-3.

Orden	Volumen de glucosa	Volumen de agua	Absorbancia
0	0 ml	8,75 ml	0
0,25	1,25 ml	7,5 ml	0,079
0,5	2,5 ml	6,25 ml	0,167
0,75	3,75 ml	5 ml	0,253
1	5 ml	3,75 ml	0,448
1,25	6,25 ml	2,5 ml	0,528
1,5	7,5 ml	1,25 ml	0,611
1,75	8,75 ml	0 ml	0,764

Tabla 3-3 Cálculo de la recta de calibrado

Finalizadas las diferentes disoluciones arriba expuestas en la Tabla 3-3, se dividen las muestras en tubos de ensayos. A continuación, se mezclan dichas disoluciones con un agitador de tubos de ensayo “Vortex Stirrer LBX 05 Series” para posteriormente realizar un baño de arena a 100 °C durante 5 minutos en el termo-reactor “Lovibond Thermoreactor ET 125” Finalizado el baño de arena, se dejan enfriar 12 minutos y una vez fríos se añade 5 ml de agua. Posteriormente se dividen en cápsulas de plástico que son introducidas una a una en el espectrofotómetro que realiza un análisis con una longitud de onda de 540 nm; para conocer la absorbancia de cada mezcla. Todo este proceso se encuentra fotografiado en la Figura 3-12.

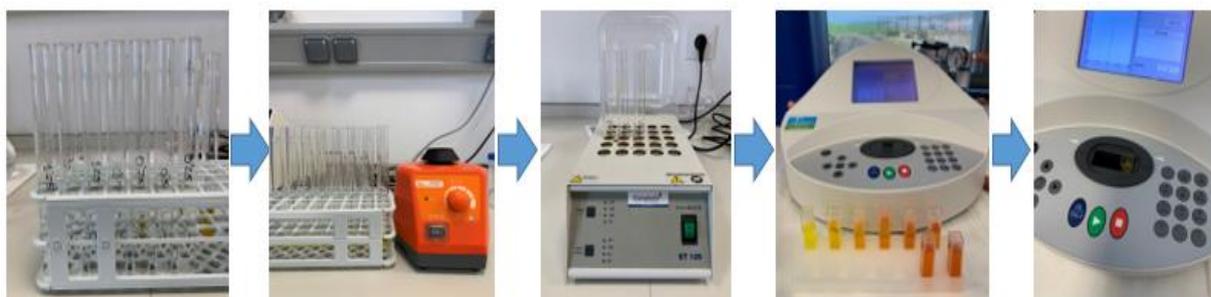


Figura 3-12- Proceso cálculo de la recta de calibrado

A continuación del cálculo de la recta de calibrado, se realiza una representación gráfica como se puede observar en la Figura 3-13. Siendo el eje abscisas la concentración y el eje de ordenadas la absorbancia.

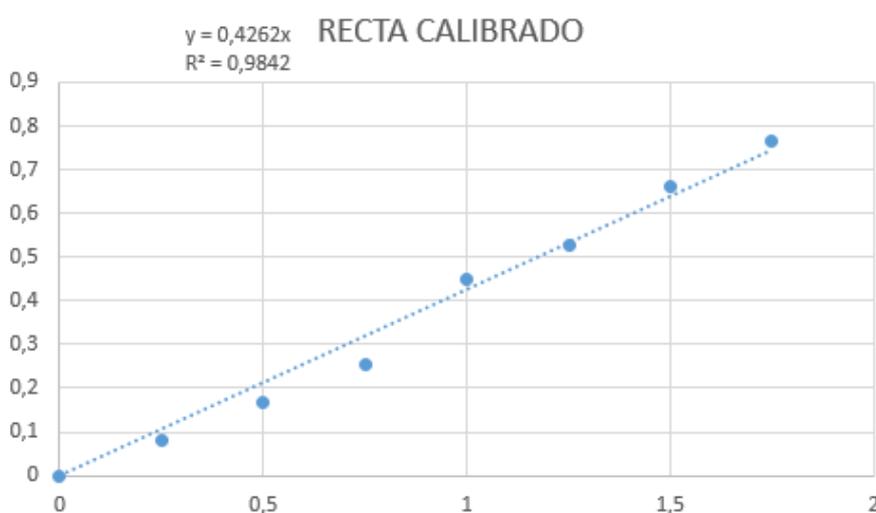


Figura 3-13 Representación de la recta de calibrado

3.5.3 Cálculo de la absorbancia de una muestra

Obtenido el licor madre tras los procesos de hidrólisis y centrifugado anteriormente explicados, se preparan dos muestras para el cálculo de la absorbancia del licor. Una de las muestras, se denomina blanco y se utiliza para servir de referencia al espectrofotómetro a la hora del cálculo. La otra muestra es el propio licor madre.

La primera muestra (blanco) se compone de 0,5 ml de DNS y 0,5 ml de agua, mientras que la segunda muestra, está formada por 0,5 ml de DNS y 0,5 ml de licor madre. Ambas son introducidas en sus respectivos tubos de ensayo, los cuales son sometidos a un baño de arena de 100 °C durante 5 minutos. Se dejan enfriar y se introducen 5 ml de agua en cada tubo, tras ello, son llevados a un agitador y se introducen las mezclas en cubetas para finalmente ser medida la absorbancia de la mezcla (licor madre+ agua+ DNS) en el espectrofotómetro.

3.6 Fermentación

Una vez obtenido y caracterizado el licor madre, las muestras con mayor concentración de azúcares, se someten a un proceso de fermentación para obtener bioetanol, es. Se decide utilizar tanto un método convencional como uno no convencional (ultrasonidos) para realizar la fermentación. Para la realización de estos, es necesario previamente la preparación del medio inóculo y del concentrado de nutrientes, cuya metodología se explica a continuación:

Preparación Medio Inóculo

La fermentación inoculada, es aquella que se ayuda de levaduras comerciales seleccionadas y cultivadas en el laboratorio. Este proceso se realiza para conseguir un ahorro de tiempo, que se traduce a su vez en ahorro de dinero y optimización del proceso [63]. El fin de este método dentro de la fermentación es que los microorganismos existentes en la levadura se reproduzcan mediante el uso de glucosa añadida.

En cuanto a la metodología de la preparación de medio inóculo: En primer lugar, se disuelven en 50 ml de agua, 3 g de glucosa, 2 g de peptona y 1 g de extracto de levadura, siendo enrasada posteriormente dicha mezcla a 100 mL. A continuación, se coloca la mezcla en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, que posteriormente es tapado con un tapón de celulosa y recubierto por papel de aluminio para finalmente ser introducido en el autoclave donde se esteriliza a 121 °C durante 15 minutos. Finalizado este tiempo y dejando un margen para que la mezcla se enfríe, se añade 1g de levadura fresca en el líquido y se deja 24 h en la incubadora “OVAN” a una temperatura de 30 °C girando a 120 rpm. En la Figura 3-14 se resume el proceso gráficamente.



Figura 3-14- Esquema preparación medio inóculo. Glucosa, peptona y extracto de levadura (imagen de la izquierda), autoclave “Med 20” (imagen central) e incubadora “OVAN Cienytech” con mezcla inocula (imagen de la derecha)

Preparación Concentrado de Nutrientes

Tras la preparación del medio inóculo es necesario la creación de un concentrado de nutrientes para que se produzca la fermentación. Para ello es necesario disolver, ahora en 20 ml de agua, 15 g de peptona y 7,5 g de extracto de levadura y enrasar la mezcla hasta 50 ml. Posteriormente se vierte la mezcla en otro matraz Erlenmeyer.

Post preparación del medio inóculo y concentrado de nutrientes

Acabada la preparación de los dos compuestos anteriores, se introduce el licor madre en un matraz Erlenmeyer y se realiza la neutralización. Este proceso se realiza para ajustar el pH del líquido, ya que tras la realización de la hidrólisis ácida el pH se queda en torno a 0,5-2. Para poder aumentar dicho parámetro en un valor aproximado entre 4-5 es necesario añadir hidróxido de sodio.

Al terminar la neutralización, se añade al licor madre un volumen de medio inóculo preparado igual a un 10 % del volumen total del licor madre obtenido. Por otro lado, en cuanto al concentrado de nutrientes, se introduce el volumen total de licor madre entre 15.

Finalmente, se tapan los matraces con un sistema air-lock y se introducen en la incubadora a una temperatura de 30 °C durante 24 horas y agitando a 150 rpm, como se observa en la Figura 3-15.



Figura 3-15-Matraz con sistema air-lock (imagen izquierda) e incubadora con dos matraces (imagen derecha)

Es importante destacar que en este punto se produce la diferencia entre fermentación convencional y ultrasónica. Para realizar la fermentación ultrasónica, dentro de las 24 horas del proceso de agitado se retira un matraz a las 12 horas y se introduce durante 10 minutos en un baño de ultrasonidos “*Elma S300H*” como el que se muestra en la Figura 3-16. Estos tiempos son escogidos debido a un estudio del *Department, Institute of Chemical Technology*, de Bombay [64].



Figura 3-16- Baño de ultrasonidos

Finalizada la fermentación, se realiza el proceso de destilado, a través de un montaje como el de la Figura 3-17. Previamente a la realización del montaje, se introduce en un balón de destilación el líquido fermentado por ultrasonidos y al finalizar la destilación se hará lo mismo con el fermentado por métodos convencionales, para su posterior comparativa de rendimientos.

El montaje se realiza con un matraz de fondo redondo, un sistema de reflujo, y dos termómetros que miden la temperatura del vapor formado en el interior y del líquido presente en el fondo del matraz. Tras introducir el líquido en el balón, se coloca en una manta calefactora “*NAHITA BLUE 658*” y se selecciona una temperatura de 80 °C con el fin de buscar la evaporación del etanol y evitar la del agua presente en la mezcla.

Con el líquido condensado, se comprueba la cantidad de etanol obtenido y su porcentaje de pureza comparando el resultado de la destilación con los resultados obtenidos en la recta de calibrado del alcohol.

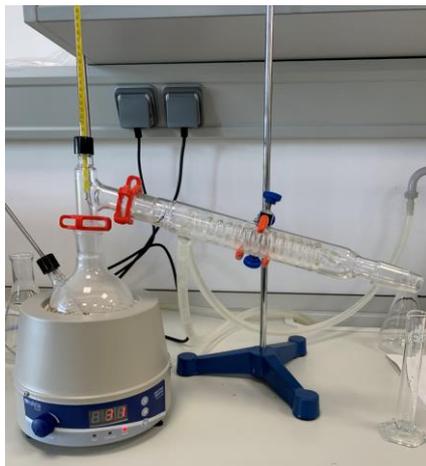


Figura 3-17 Montaje para la destilación

Otro de los métodos utilizados para la destilación fue el realizado con el evaporador rotativo “LBX EVA 180”. El cual se ajusta para la realización del proceso a una temperatura de 50 °C, 80 rpm y 600 mm de Hg de presión.



Figura 3-18- evaporador rotativo “LBX EVA 180”

Recta de calibrado del alcohol

Como se explica en el párrafo anterior es necesaria la realización de una recta de calibrado con los diferentes índices de refracción. El índice de refracción es el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de esta en un medio. La creación de la recta de calibrado, se realiza desde un etanol con 0 % de concentración de alcohol, es decir agua, a uno con el 100 % de composición de alcohol. La finalidad por tanto es poder conocer cuál es la cantidad de alcohol en la destilación.

Con el fin de completar dicha tabla y obtener los datos más valiosos, los índices de refracción, se toman once tubos de vidrio y se colocan en el orden creciente de 0 % a 100 %. Son rellenos a continuación con las diferentes composiciones etanol-agua, y se introducen una a una muestra de gotas de líquido en el refractómetro “ABBE-REFI”, debiéndose adaptar la posición de la línea límite para obtener el índice de refracción de la muestra.

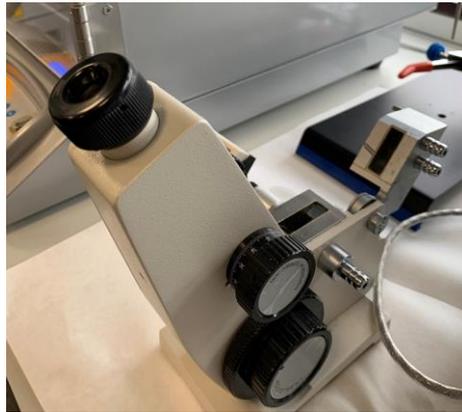


Figura 3-19-Refractómetro "ABBE-REF 1"

La recta de equilibrado que se expone en la Figura 3-20, está creada a partir de los datos obtenidos de dicha tabla.

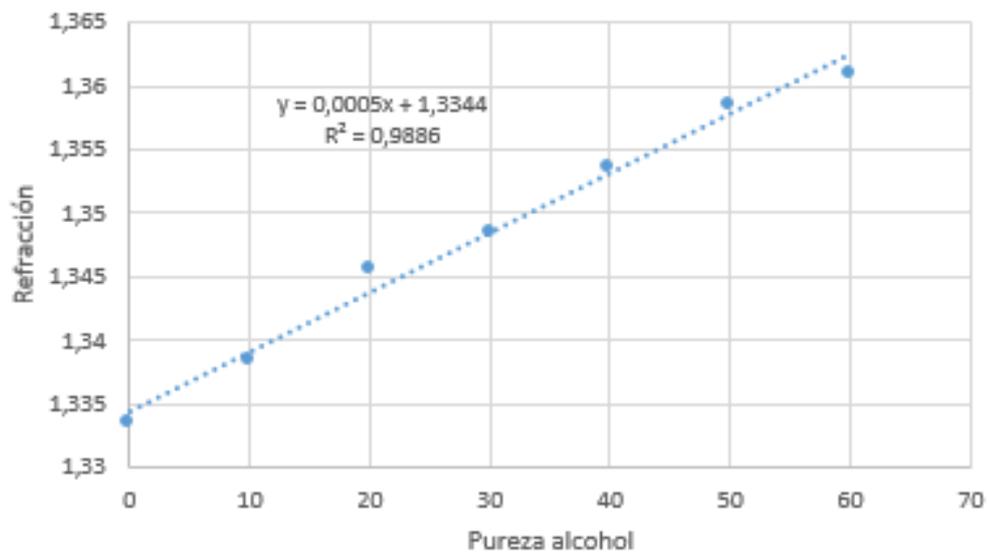


Figura 3-20-Resultados de la recta de calibrado

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras la explicación de los procesos principales de pretratamiento, hidrólisis y fermentación para la obtención de bioetanol, con sus diferentes variables; a continuación, se pasa a desarrollar este punto, donde se muestran y comentan los resultados obtenidos. En primer lugar, se analiza la materia prima y los resultados de los diversos procesos realizados hasta la obtención de licores y posteriormente, se hará lo mismo con estos. Finalmente se presentan los resultados del bioetanol obtenido, junto con un estudio realizado para analizar la viabilidad del uso del residuo con fines energéticos, como por ejemplo en calderas de biomasa.

4.1 Caracterización de la materia prima

La caracterización del recurso utilizado en este trabajo, se analiza a través de dos vías: el cálculo de la celulosa y la cantidad de humedad.

Se comienza con la trituración de las hojas, resultado de este proceso se obtuvieron unos 150 g de muestra y posteriormente se comenzó con la trituración de la corteza. Pero debido a los equipos con los que se contaba en el laboratorio su pulverización fue muy compleja. Es por ello que solo se pudieron obtener 20 g de corteza y nada de tallos (debido a su dureza). Por tanto, para la continuación del desarrollo de resultados, se expondrá principalmente el análisis de hojas.

4.1.1 Cálculo de la celulosa

Para determinar el porcentaje de celulosa en los recursos seleccionados, se toma 1 g de muestra de hoja y 1 g de corteza para su estudio y se realiza un proceso de cálculo cuyos resultados vienen expuestos en la Tabla 4-1.

Residuo	Masa inicial	Masa después del secado	Masa del filtro	%Celulosa
HOJA	1,00 g	0,94 g	0,41 g	37,17
CORTEZA	1,00 g	0,99 g	0,40 g	61,36

Tabla 4-1- Cálculo porcentaje de celulosa

Tras analizar los datos, se puede concluir que el mejor porcentaje de celulosa se obtiene con la corteza, pero debido a lo explicado anteriormente con este residuo y que la pérdida de glucosa de la hoja es de baja entidad y no supone una pérdida de eficiencia muy alta por ello, se decide trabajar con la hoja.

Más adelante se realiza un estudio para estudiar la cantidad de azúcares, en la caracterización de licores en el residuo elegido.

Para conocer si el valor del resultado obtenido es coherente, se hace una comparación con la siguiente tabla, perteneciente a un trabajo de la Universidad Pública de Navarra [65].

Material lignocelulósico	Celulosa(%)	Hemicelulosa(%)	Lignina(%)
Tallos de maderas	40-55	24-40	18-25
Mazorca de maíz	45	35	15
Paja de arroz	32	24	18
Hojas	15-20	80-85	0
Pasto	45	31,4	12
Paja de trigo	30	50	18,9

Tabla 4-2-Comparativa de los porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina de diferentes materias primas

Respecto a los resultados obtenidos en la Tabla 4-1, en comparativa con los expuestos en la tabla Tabla 4-2, se puede destacar que el porcentaje de celulosa en la hoja de plátano es superior al estudiado en la investigación de la Universidad de Navarra respecto a las hojas. Por otro lado, el porcentaje de celulosa obtenido en la corteza es superior a cualquier valor expuesto en dicha tabla, estando su valor cercano al de los tallos de madera, pero siendo ligeramente superior.

Cálculo de la humedad

Tras el pretratamiento por ultrasonidos, el lavado de la muestra y el secado de esta a 60 °C durante 14 horas. Se ha de realizar previo a la hidrólisis ácida, un cálculo de la humedad del residuo. El valor ha de ser inferior a 10 %.

Las dos primeras muestras fueron secadas a 60 °C durante 10 h y su humedad se encontraba relativamente cercana a 10 % por tanto, se deja secar 2 horas más obteniendo un valor menor. Fue por ello por lo que la tercera experiencia se dejó en la estufa 4 horas más, consiguiendo reducir drásticamente la humedad a los valores expuesto en la Tabla 4-3.

Experiencia	Humedad(%)	Experiencia	Humedad(%)
1	9,39(1)/6,623(2)	9	1,935
2	7,937(1)/4,226(2)	10	2,113
3	1,689	11	1,370
4	2,548	12	2,987
5	2,658	13	2,745
6	2,321	14	2,126
7	1,698	15	2,657
8	1,785	16	2,469

Tabla 4-3-Cálculo humedades

4.2 Análisis del licor madre

Previo al análisis como ya se explicó anteriormente se realiza un centrifugado. Este centrifugado de donde se extrae el líquido se realiza a 4000 rpm. El proceso comenzó teniendo una duración de 4 min, pero tras la primera prueba donde se realizaron varios ciclos, se comprobó que 12 minutos era el tiempo donde se alcanzaba un mayor volumen de licor madre.

Finalizado el centrifugado, se obtiene el licor madre como se muestra en la Tabla 4-4. Este será el líquido utilizado para determinar el azúcar y observar cuál de los ensayos obtiene mejores resultados a través del método del DNS. Es decir, se estudian los parámetros en base al contenido de azúcar y con ello se pretende seleccionar cuál es el proceso más efectivo.

Experiencia	Volumen de licor madre	Experiencia	Volumen de licor madre
1	2,9 ml	9	6,9 ml
2	5,0 ml	10	6,9 ml
3	5,3 ml	11	38,5 ml
4	5,2 ml	12	
5	4,0 ml	13	
6	6,1 ml	14	
7	3,5 ml	15	246 ml
8	2,9 ml	16	

Tabla 4-4-Volumen de licor madre obtenido

Para el cálculo de la concentración de azúcares como se explicaba en el párrafo anterior, es necesario hacer el método del DNS. Para ello el primer paso es la obtención de la recta de calibrado., que ya se expuso anteriormente en el desarrollo (3.5.1 Método del DNS).

A través del espectrofotómetro se obtiene la absorbancia, la cual es comparada con la recta de calibrado y así se puede calcular la concentración de azúcares en la muestra (g/L).

Experiencia	Absorbancia	Concentración de azúcares (g/L)	% NaOH	Tiempo de sonicación (min)
1	0,280	0,66	1	20
2	0,239	0,56	2	20
3	0,114	0,27	1	25
4	0,133	0,31	1	30
5	0,110	0,26	1	30
6	0,083	0,19	1	40
7	0,071	0,17	3	20
8	0,125	0,29	3	30
9	0,223	0,52	1	15
10	0,482	1,13	1	20

11-12-13-14	0,355	0,83	1	20
15-16	0,661	1,55	Sin pretratamiento	Sin pretratamiento-

Tabla 4-5-Comparativa a diferentes tiempos y concentraciones de la absorbancia

En cuanto al análisis de los resultados obtenidos, se puede concluir que al mismo tiempo de sonicación (20 minutos) y diferentes concentraciones (1-3%), los valores obtenidos con un 1 % de hidróxido de sodio fueron los más elevados y por tanto los mejores, ya que son los que tienen una mayor concentración de azúcares (Figura 4-1).

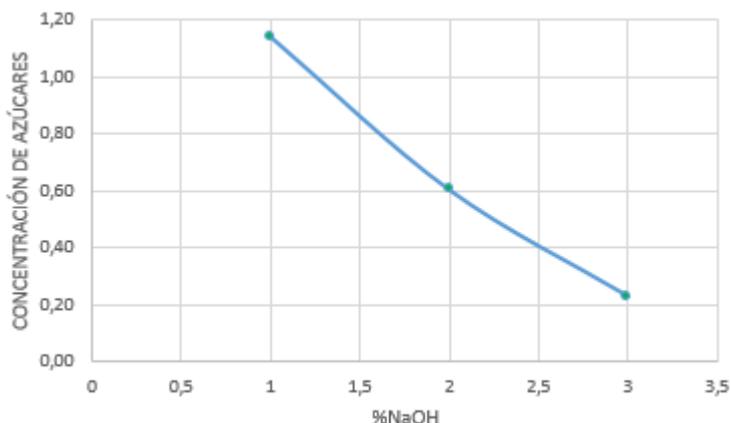


Figura 4-1- Influencia de concentración de azúcares con diferentes concentraciones de NaOH con un tiempo de sonicación de 20 min

Debido a ello se desarrolla el espectro de tiempos de sonicación, con una concentración del 1% de NaOH en el pretratamiento, desde los 15 minutos hasta los 30. Además, entre medias de la realización del espectro, se sigue comprobando si esta es la mejor concentración a distinto tiempo. Afirmación que se demuestra veraz de acuerdo a los resultados obtenidos y expuestos en la Figura 4-2.

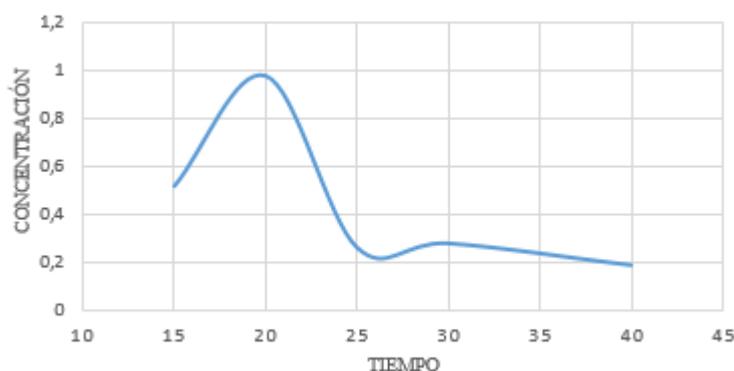


Figura 4-2 Influencia del tiempo en la cantidad de azúcares para una concentración de NaOH al 1%

El mejor valor obtenido con pretratamiento, es el que tiene una concentración de hidróxido de sodio del 1% y un tiempo de sonicación de 20 minutos. Cabe destacar también que, pese a que hay un valor que sin duda supera al resto (el relativo a la experiencia 11-12-13-14), se achaca el aumento de la concentración a que los volúmenes del proceso son ampliamente mayores

El resultado obtenido se asemeja al expuesto en una investigación de producción de bioetanol a partir de las cáscaras de plátano, donde se concluye que la optimización del proceso de obtención de bioetanol se produce cuando se sónica un tiempo de 21,66 min [66].

4.3 Caracterización de bioetanol obtenido

Tras la elección de la mejor concentración y tiempo de sonicación, explicado en el apartado anterior a partir de la caracterización de licores y por tanto comprobada la obtención de azúcares, se da paso a la última de las etapas de este trabajo.

Se lleva a cabo en este punto la fermentación, la cual se realiza por dos vías: fermentación convencional y la fermentación ultrasónica, y la destilación posterior para la obtención de etanol. Los licores madre obtenidos en la experiencia 11-14 y 15-16 que a partir de ahora para evitar confusiones se denominarán 1.1 y 1.2, son fermentados.

Posteriormente se destilan, obteniendo un volumen de etanol de 1 ml en la experiencia 1.1 tanto en el producto fermentado por método convencional como en el sonicado y un volumen de 5 ml en el 1.2 sonicado y 2 ml en el 1.2 convencional.

Para finalizar el proceso se estudia la pureza del etanol obtenido, comparando este con la recta de calibrado del alcohol. Los resultados son los que se exponen a continuación en la Tabla 4-6.

Experiencia	Método de fermentación	Volumen (ml)	Pureza %
1.1	Convencional	1	0
1.1	Ultrasonidos	1	0
1.2	Convencional	2	15,2
1.2	Ultrasonidos	5	1

Tabla 4-6-Etanol obtenido tras la destilación

Como se puede observar en la tabla, es posible concluir que tanto el volumen obtenido como la pureza aumentan con el aumento de residuo inicial.

En una investigación para la producción de etanol a partir de cáscaras de plátano y de almidón de yuca, sin embargo, se obtuvo una pureza del etanol de 7,92 % y unas concentraciones de azúcar de 20 g/L y 170 g/L para el plátano y almidón respectivamente. Ese proceso investigado, fue también fermentado con *Sacharomyces cerevisiae* [67]. Lo que denota que la fermentación con dichas bacterias si el útil para algunas materias primas, pero puede que no para el residuo analizado en esta investigación.

4.4 Caracterización energética

En el primer análisis se toman 13,2 mg de residuo sólido y a la finalización del proceso quedan 9,1 mg de ceniza por tanto es aprovechable el 30,3 % del residuo. Además de este, se realizó un segundo análisis en donde el resultado mejoró obteniéndose un 35,87 % de recurso aprovechable.

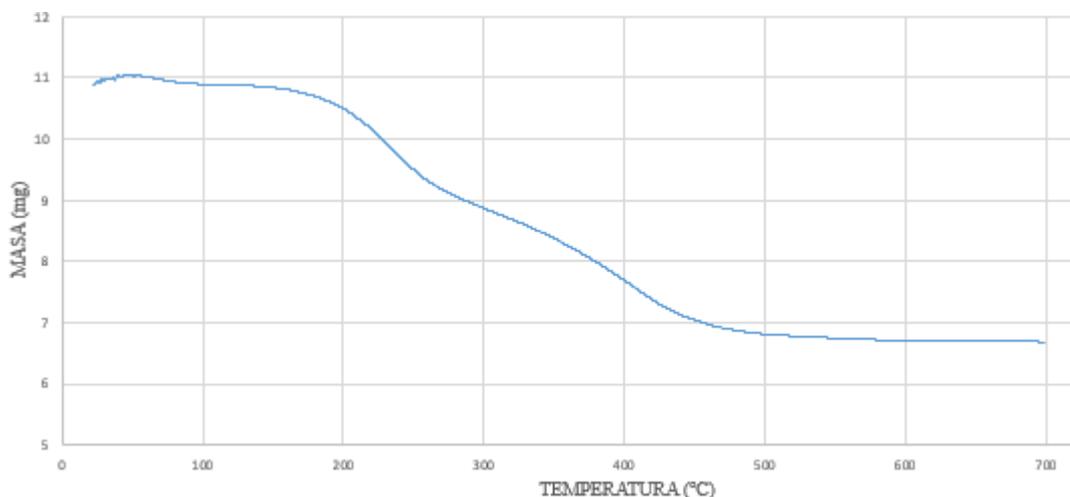


Figura 4-3 Curva TG

La Figura 4-3, se construye con los datos obtenidos en la segunda prueba, donde se muestra la variación de la masa con respecto al tiempo. La temperatura a la que es expuesto el sólido parte de los 27,8 °C y alcanza los 698 °C previo a su enfriamiento. También se realiza una gráfica donde se representa la pérdida de masa respecto a la temperatura. Manteniéndose estable al 64,13 % a partir del pico de temperatura a 698 °C (Figura 4-4). Los resultados obtenidos de masa volátil se encuentran por debajo de los parámetros de otras investigaciones como puede ser la realizada al plátano verde, cuya investigación brindó un resultado de un 74 % de masa volátil a una temperatura de 300 °C [68].

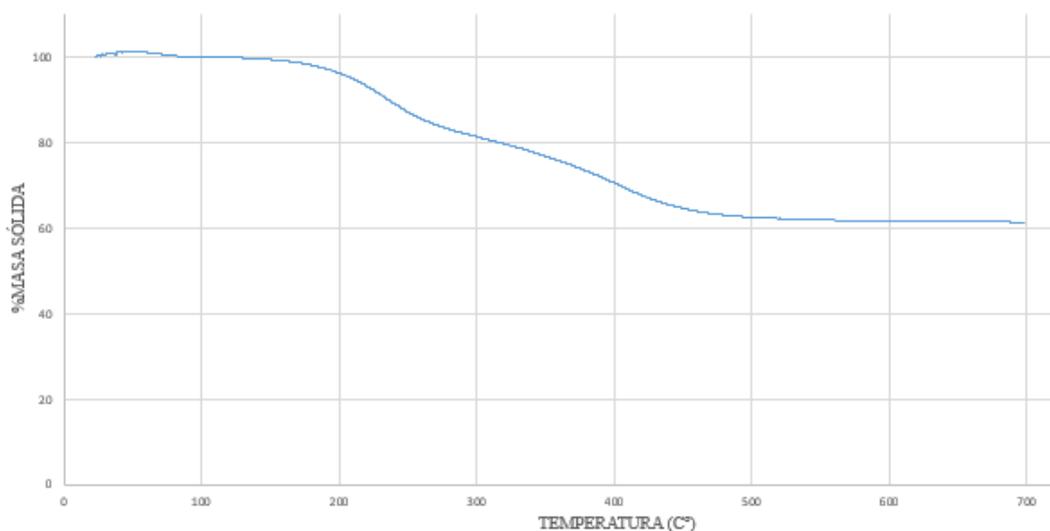


Figura 4-4-Porcentaje de pérdida de masa sólida

Existen dos picos entre el inicio y fin del calentamiento. El primero, representa una pérdida de materia debido a la evaporación de líquidos contenidos en la muestra, el segundo de ellos seguramente sea debido a un mecanismo de reacción de degradación térmica, debido a la composición física y química de la muestra. Este valor de temperatura de degradación podría estar relacionado con el contenido en carbono fijo, y por tanto se podría llegar a utilizar como combustible en un proceso de combustión, previo de un proceso de secado. El mayor inconveniente de esta posible aplicación sería la gran cantidad de cenizas resultantes, que ocasionaría depósitos en las calderas.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

El análisis de los resultados obtenidos en este trabajo permite extraer las siguientes conclusiones:

- Se analizó el contenido de celulosa de dos residuos diferentes, corteza y hoja. Tras realizar el cálculo de porcentaje de celulosa los resultados obtenidos en la corteza fueron mayores que en las hojas. Pese a este dato, la incapacidad de triturar esa materia prima y sobre todo por la abundancia del residuo, sus propiedades y su facilidad a la hora de trabajar con este, la hoja fue el residuo elegido.
- Se ha utilizado una técnica no convencional de pretratamiento con ultrasonidos de la materia prima con el objetivo de mejorar la extracción de azúcares. Se ha realizado en medio básico, con concentraciones del 1 % y bajo frecuencia de 20 kHz. y para tiempos de permanencia de entre 15 y 40 minutos. Los resultados se han comparado con una técnica convencional, obteniendo una cantidad de azúcares similar en ambas. La técnica ultrasónica no ofrece resultados concluyentes, ya que se ha producido una correcta separación entre la celulosa, la hemicelulosa y lignina al igual que en las técnicas tradicionales, pero la cantidad de volumen a tratar y debido a limitaciones técnicas del equipo de sonicación era pequeña. Por lo tanto, y tras comparar estos resultados con los de otros estudios del mismo tipo, este factor podría ser limitante a la hora de obtener una mayor cantidad de azúcares. Tras el proceso de hidrólisis se obtuvieron concentraciones de azúcar de hasta 1,13 g/L de una muestra de 16g de residuo.
- Durante la fermentación de los azúcares obtenidos se han empleado dos técnicas, una convencional y otra no convencional. Ambas técnicas consisten en utilizar un proceso de agitación a 1200 rpm durante 24 horas, siendo el proceso de la no convencional interrumpido a las 12 horas para introducirse en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos con el objetivo mejorar el proceso. Una vez comparadas ambas técnicas no se apreció ningún resultado concluyente, ya que la cantidad de alcohol obtenido era similar.
- A partir del estudio termogravimétrico realizado al residuo sólido procedente de la hidrólisis, se podría concluir que sería viable su utilización en calderas de biomasa, con el inconveniente del alto porcentaje de cenizas.
- Finalmente, tras un primer proceso completo donde la muestra inicial fue de 16 g y el pretratamiento por ultrasonidos, el resultado del proceso fue la no obtención de bioetanol. Esto podría ser debido a la poca la masa inicial y/o al proceso de pretratamiento empleado. Por tanto, en un segundo proceso se aumentó dicha masa a 30 g y no se realizó pretratamiento, obteniendo bioetanol con una pureza de más del 15 %.

Por tanto, haciendo una lectura de los siete puntos expuestos anteriormente basados en los objetivos planteados al comienzo del trabajo, se finaliza a nuestro modo de ver con un balance positivo entre lo realizado y lo obtenido.

5.2 Líneas futuras

5.2.1 Reelección de procesos

Como primera línea futura se plantea por un lado la posibilidad de realizar el proyecto con un diferente proceso de pretratamiento físico por ultrasonidos. Se recomienda realizar un tratamiento de ácido diluido, ya que los ácidos diluidos en el pretratamiento trabajan de una manera muy eficaz con la biomasa lignocelulósica. Existen numerosos estudios previos que utilizaron ácido sulfúrico diluido en el pretratamiento sonificado cuyos resultados son muy interesantes [69].

5.2.2 Investigación de la capacidad energética de la hoja de plátano

Estudiar la posibilidad de investigar más a fondo sobre las capacidades energéticas de esta abundante biomasa, cuyo poder energético se encuentra dentro de unos parámetros muy llamativos. Para posteriormente realizar un proceso de obtención de pellets cuyo fin sea la utilización en calderas de biomasa.

5.2.3 Cambio de materia prima

Continuar con el desarrollo e investigación de este mismo trabajo, pero cambiando la materia prima elegida por la corteza, cuyo porcentaje de celulosa es bastante más elevado que el de la hoja.

6 BIBLIOGRAFÍA

En esta sección figuran todas las referencias, sean recursos web, libros, artículos, etc., incluyendo la información de autores, título de la obra, nombre de la publicación, año, edición y enlace más fecha de último acceso en el caso de referencias a recursos online.

- [1] Chuwa Plant, «Chuwa Plant.com,» [En línea]. Available: <https://www.chuwaplant.com/>. [Último acceso: 3 Febrero 2021].
- [2] J.Campos,«www.mincotur.gob.es,»[En línea].Available:<https://www.mincotur.gob.es/Publicaciones/Publicacionesperiodicas/EconomiaIndustrial/RevistaEconomiaIndustrial/406/PRIMERA%20NOTA.pdf>. [Último acceso: 20 Enero 2021].
- [3] NATIONS, UNITED, «UNFCC Sites and platforms,» 22 Octubre 2018. [En línea]. Available: <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-paris-agreement/que-es-el-acuerdo-de-paris>. [Último acceso: 21 Enero 2021].
- [4] M. Kuebler, «DW,» 11 Diciembre 2020. [En línea]. Available: <https://p.dw.com/p/3mbH3>. [Último acceso: 20 Enero 2021].
- [5] S. Goess y S. Akat, «Energy central,» 28 Octubre 2020. [En línea]. Available: [https://energycentral.com/c/ec/world-energy-outlook-weo-2020-glance#:~:text=In%20October%202020,%20the%20International%20Energy%20Agency%20\(IEA\),aspects%20of%20this%20year%E2%80%99s%20WEO%20in%20our%20series..](https://energycentral.com/c/ec/world-energy-outlook-weo-2020-glance#:~:text=In%20October%202020,%20the%20International%20Energy%20Agency%20(IEA),aspects%20of%20this%20year%E2%80%99s%20WEO%20in%20our%20series..) [Último acceso: 21 Enero 2021].
- [6] «gtush.com,» [En línea]. Available: <https://www.gtush.com/energias-no-renovables/>. [Último acceso: 25 Enero 2021].
- [7] O.Planas,«Energíasolar.net,»<https://solar-energia.net/energias-no-renovables#:~:text=Definici%C3%B3n%20de%20energ%C3%ADa%20no%20renovable.%20Las%20energ%C3%ADas%20no,a%20la%20velocidad%20con%20la%20que%20se%20regeneran.,> 22 Mayo 2020. [En línea]. [Último acceso: 23 Enero 2021].
- [8] «Foro de la Industria Nuclear española,» [En línea]. Available: <https://www.foronuclear.org/descubre-la-energia-nuclear/que-es-la-energia-nuclear/>. [Último acceso: 23 Enero 2021].

- [9] International Energy Agency, Solar Energy Perspectives, Paris: International Energy Agency, 2011.
- [10] Fernando, «erenovable.com,» 8 Septiembre 2020. [En línea]. Available: <https://erenovable.com/energiasrenovables/#:~:text=Las%20energ%C3%ADas%20renovables%20son%20aquellas%20producidas%20a%20partir,solar,%20energ%C3%ADa%20e%C3%B3lica,%20energ%C3%ADa%20hidroel%C3%A9ctrica%20y%20energ%C3%ADa%20geot%C3%A9rmica..> [Último acceso: 26 Enero 2021].
- [11] I. Grueiro, 2019.
- [12] T. Energy, «TWENERGY.com,» 21 Agosto 2019. [En línea]. Available: https://twenergy.com/energia/energias-renovables/que-son-las-energias-renovables-516/#Energia_Eolica. [Último acceso: 26 Enero 2021].
- [13] D. Vennetti, «Technology survey for renewable energy,» NPRA reports, 2012.
- [14] E. Arriols, 19 Febrero 2018. [En línea]. [Último acceso: 26 Enero 2021].
- [15] A. Aguilar, «Top Gear,» 15 Mayo 2018. [En línea]. [Último acceso: 26 Enero 2021].
- [16] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, «IDAE.com,» [En línea]. Available: <https://www.idae.es/tecnologias/energias-renovables>. [Último acceso: 26 Enero 2021].
- [17] D. Gutierrez, «Centrimetros cúbicos,» 21 Octubre 2018. [En línea]. Available: https://www.lasexta.com/motor/noticias/etiqueta-de-combustibles-que-es-la-gasolina-e5-y-e10-que-consume-ahora-mi-coche_201810215bcc7a660cf24f68ba3a942a.html. [Último acceso: 26 Enero 2021].
- [18] «Prucommerciarle,» [En línea]. Available: <https://www.prucomercialre.com/>. [Último acceso: 26 Enero 2020].
- [19] O. o. Energy, 24 Noviembre 2015. [En línea]. Available: <https://www.energy.gov/>. [Último acceso: 27 Enero 2021].
- [20] C. A. Oscar J. Sanchez, Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks, Caldas, Colombia: Department of Chemical Engineering, National University of Colombia, 2008.
- [21] K. Azad, S. Shah, E. Sarker y P. Halder, Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment, Woodhead Publishing Series in Energy, 2019.
- [22] Revista Omnis cellula, «Biocombustibles: Energía o alimento,» Revista Omnis cellula, n° 25, 2011.
- [23] Asociación Española del Bioetanol, «Asociación Española de Bioetanol,» [En línea]. Available: <https://bio-e.es/bioetanol/>. [Último acceso: 29 Enero 2021].
- [24] J. Martin, «Xataka,» 24 Enero 2021. [En línea]. Available: <https://www.xataka.com/automovil/clasificacion-etiqueta-0-eco-coches-esta-rota-se-esta-llenando-coches-combustion-muy-contaminantes-1>. [Último acceso: 29 Enero 2021].
- [25] J. R. Freire, «BIO-E,» 2020 Octubre 2020. [En línea]. Available: <https://bio-e.es/etiqueta-eco-para-los-vehiculos-con-combustible-e85/>. [Último acceso: 29 Enero 2021].

- [26] J. Rico, «Energías Renovables,» 21 Febrero 2020. [En línea]. Available: <https://www.energias-renovables.com/biocarburantes/desde-el-1-de-enero-de-2020-20200221/>. [Último acceso: 30 Enero 2021].
- [27] NAVANTIA, «Navantia.com,» [En línea]. Available: <https://www.navantia.es/en/products-and-services/submarines/s80-new-generation/>. [Último acceso: 18 2 2021].
- [28] B. Carrasco, «Info Defensa,» 24 Febrero 2020. [En línea]. Available: <https://www.infodefensa.com/es/2020/02/24/noticia-defensa-lanza-desarrollo-combustible.html>. [Último acceso: 18 Febrero 2021].
- [29] M. B. Casillas, «Universidad Politécnica de Madrid- Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Forestal,» 2010. [En línea]. Available: http://oa.upm.es/10559/1/MIGUEL_BARROSO_CASILLAS.pdf. [Último acceso: 20 Febrero 2021].
- [30] W. G. Cortés-Ortiz, «Tratamientos Aplicables a Materiales Lignocelulósicos para la Obtención de Etanol y Productos Químicos,» El Bosque University, 2014.
- [31] F. Riaz, M. Aftab, I. Iqbal y A. Karadag, «Different Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass for Use in Biofuel Production,» de Different Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass for Use in Biofuel Production, Intechopen, 2019.
- [32] U.S. Department of Health & Human Services, «U.S. Department of Health & Human Services,» [En línea]. Available: <https://www.nibib.nih.gov/espanol/temas-cientificos/ultrasonido>. [Último acceso: 20 Febrero 2021].
- [33] A. García, J. Labidi y M. Alriols, «Ultrasound-assisted fractionation of the lignocellulosic material.,» de Ultrasound-assisted fractionation of the lignocellulosic material., 2011.
- [34] M. Imai y I. Suzuki, «High-performance hydrolysis of cellulose using mixed cellulase species and ultrasonication,» Biochemical Engineering Journal, 2004.
- [35] W. Chen, Y. Liu, H. Yu, P. Chen, M. Zhang y Y. Hai, «Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments.,» Carbohy Polym, 2011.
- [36] T. Aimin, Z. Hongwei, C. Gang y X. Guohui, «Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose.,» 2005.
- [37] S. Khanal y M. Montalbo, «Ultrasound enhanced glucose release from corn in ethanol plants.,» Biotechnol Bioeng, 2007.
- [38] I. K. Y. C. y J.-I. H. Muhammad Saif Ur Rehman, M. Rehman, K. Ilgook y Y. Chisti, Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass, Department of Civil and Environmental Engineering,, 2012.
- [39] S. Behera, «Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass».
- [40] P. Kumar, D. Barret y M. Delwiche, «Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production,» ACS Publications, 2009.
- [41] T. a. Karimi, Enzyme-based ethanol, BioResorces, 2007.
- [42] P. Held, «Enzymatic Digestion of Polysaccharides (Part II),» BioTek, 2012.
- [43] W. HFJ y H. Wenzl, The chemical technology of wood., Academic Press, New York, 1970.

- [44] K. Goto, *Agr Biol Chem*, 1971.
- [45] L. Lee, F. Mahendra y M. Gharapuray, *Cellulose Hydrolysis*, *Biotechnology Monographs*.
- [46] M. J. y. K. Karimi, «Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials.,» *Bioresources*, 2007.
- [47] Q. Li, Y. Tang, X. Gu, J. Fei y H. Jiang, *Ultrasound-assisted compatible in situ hydrolysis of sugarcane*, *Bioresour Technol*, 2012.
- [48] R. Aguilar, J. Ramírez, G. Garrote y M. Vázquez, *Kinetic study of acid hydrolysis of sugarcane bagasse*, *J Food Eng*, 2002.
- [49] K. Świątek, S. Gaag, A. Klier, A. Kruse, J. Sauer y D. Steinbach, «Acid hydrolysis of lignocellulosic biomass: Sugars and furfurals formation,» *Zeitschriftenaufsatz*, 2020.
- [50] W. De Virender, K. Sharma y M. Lee, «Lignocellulosic Biomass Transformations via Greener Oxidative Pretreatment Processes: Access to Energy and Value-Added Chemicals,» *Frontiers in Chemistry*, 2018.
- [51] R. Kunke, L. Boulton y L. Singleton, *Yeast and Biochemistry of Ethanol Fermentation, Principles and Practices of Winemaking* pp 102-192.
- [52] D. A. Ranjan, D. S. Singh y R. Malani, *Ultrasound assisted bioalcohol synthesis*, *Royal Society of Chemistry*, 2016.
- [53] P. Neel, A. Gedanken y S. Rakefet, «Mild Sonication Accelerates Ethanol Production by Yeast Fermentation,» *American Chemical Society*, 2012.
- [54] G. C. Romdhane M, «Investigation in solid liquid extraction influence of ultrasound,» 2008.
- [55] K. Muthukumar y R. Velmurugan, «Utilization of sugarcane bagasse for bioethanol production: Sono-assisted acid hydrolysis approach.,» *Bioresour*, 2011.
- [56] R. Sun, X. Sun y X. Ma, «Effect of ultrasound on the structural and physiochemical properties of organosolv soluble,» 2002.
- [57] T. Yuan, J. He y R. Sun, «Structural and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasound-assisted extractions of partially delignified fast-growing poplar wood through organic solvent and alkaline solutions.,» *Biotechnol*, 2010.
- [58] Y. Zhang y J. Liang, «Effect of ultrasonic waves on the saccharification processes of lignocellulose.,» *Chem Eng Technol*, 2008.
- [59] D. Umasaravanan, «COMPARISON OF LIGNOCELLULOSE BIODEGRADATION IN SOLID STATE FERMENTATION OF SUGARCANE BAGASSE AND RICE STRAW BY ASPERGILLUS TAMARII,» *Department of Environmental Biotechnology, School of Environmental Sciences*, 2011.
- [60] Junta de Extremadura, *Consejería de educación y empleo*, «El autoclave,» *Dirección General de Personal Docente*.
- [61] A. Bm y B. Alin, «Método del DNS,» *Academia*, Ciudad de México.
- [62] Instituto Politécnico Nacional, «Enzinetico UPIIG,» [En línea]. Available: <https://sites.google.com/site/enzineticipiig/bradford-y-dns>. [Último acceso: 28 Febrero 2021].

- [63] C. Raynal, F. Wardrop y O. Pillet, «Fermentación controlada mediante la inoculación secuencial de una levadura no-Saccharomyces y de una levadura Saccharomyces cerevisiae, una herramienta innovadora para el enólogo.» enoreport, 2010.
- [64] B. Preeti y P. Gogate, «Ultrasound-assisted bioethanol production from waste newspaper,» Bombay, 2015.
- [65] A. Gil y I. Beltran, «ESTUDIO DEL CONTENIDO DE AZÚCARES TOTALES EN CÁSCARAS DE NARANJA PARA SU USO EN LA PRODUCCIÓN DE ETANOL,» Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 2018.
- [66] A. Gebregergs y M. Gebresemati, «Industrial ethanol from banana peels for developing countries,» Elsevier, 2016.
- [67] V. Medina y J. Monsalve, «PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE LA CÁSCARA DE BANANO Y DE ALMIDÓN DE YUCA,» Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2005.
- [68] P. Curto, G. Pena, C. Mantero, G. Siri, N. Tancredi, A. Amaya, A. Durante, A. Ibañez, F. Ernst, L. Braga y M. Flores, «Cuantificación y evaluación del potencial energético de residuos agrarios y agroindustriales no tradicionales,» Instituto de Ingeniería Mecánica y Producción Industrial, Montevideo, 2017.
- [69] W. Yang, V. Ajapur, H. Feng, R. Yang y K. Krishnamurthy, «Expedited extraction of xylan from corncob by power ultrasound.,» Agric Biol, 2009.
- [70] M. Colmenares, «Elaboración de Harina de Pulpa y Cáscara de Plátano Verde Clón Hartón Común,» 2009.
- [71] F. Rojas, S. Rodríguez-Barona y J. Montoya, «Evaluación de Alternativas de Aprovechamiento Energético y Bioactivo de la Cáscara de Plátano,» Información Tecnológica, 2019.
- [72] A. García, M. Alriols y J. Labidi, «Ultrasound-assisted fractionation of the lignocellulosic material.,» Bioresour Technol, 2011.
- [73] S. Shewale y A. Pandit, «Enzymatic production of glucose from different qualities of grain sorghum and application,» de Enzymatic production of glucose from different qualities of grain sorghum and application , Mombay, Chemical Engineering Department, Institute of Chemical Technology, University of Mumbai, 2008.

