



# Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

## TRABAJO FIN DE GRADO

*Producción de bioetanol a partir de residuos de papel de oficina*

### Grado en Ingeniería Mecánica

**ALUMNO:** José Enrique Poole Benavente

**DIRECTORES:** Rocío Maceiras Castro

Víctor Ángel Alfonsín Pérez

**CURSO ACADÉMICO:** 2016-2017

Universida<sub>de</sub>Vigo





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

**TRABAJO FIN DE GRADO**

*Producción de bioetanol a partir de residuos de papel de oficina*

**Grado en Ingeniería Mecánica**  
Intensificación en Tecnología Naval  
Cuerpo General

**Universida<sub>de</sub>Vigo**



## **RESUMEN**

En la actualidad, la mayor parte de la energía consumida en el mundo procede de combustibles fósiles. Sin embargo, el agotamiento de estos combustibles fósiles, así como las emisiones de gases contaminantes y gases de efecto invernadero que generan en su combustión, han hecho que el panorama energético actual sea preocupante. Las energías renovables pueden ayudar a paliar estos problemas, de ahí su creciente importancia. Una de las energías renovables relevantes es la energía procedente de la biomasa, a partir de la cual se obtienen combustibles como el bioetanol, objetivo de este trabajo.

El bioetanol cuenta con la ventaja de ser un biocombustible que puede sustituir a los combustibles derivados del petróleo, disminuyendo en gran medida las emisiones de gases perjudiciales para el medio ambiente. Además, puede ser producido a partir de un gran número de materias primas. Este trabajo se centrará únicamente en la biomasa celulósica, concretamente en los residuos de papel.

Por tanto, el principal objetivo de este trabajo es la producción de bioetanol a partir de residuos de papel de oficina mediante una reacción de hidrólisis ácida para la transformación de la celulosa en glucosa, y su posterior fermentación. Además, se analizarán distintas variables del proceso (tiempo de hidrólisis, volumen de ácido, concentración de ácido e influencia de la tinta), con el fin de establecer las mejores condiciones para la obtención de bioetanol. Por último, se analizarán algunas de las características del bioetanol obtenido para verificar que cumple con los requisitos exigidos para su uso como combustible.

## **PALABRAS CLAVE**

Bioetanol, Biomasa lignocelulósica, Hidrólisis ácida, Fermentación, Residuos de papel



# AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer su ayuda a mis tutores, Rocío Maceiras y Víctor Alfonsín, ya que, aún estando muy cargados de trabajo, me han echado una mano siempre que lo he necesitado. También me gustaría dar las gracias a mi familia y a mis amigos por los ánimos que me han dado. Por último, agradeceré a mis compañeros de camareta; Nano, Nacho y Carlos, por su apoyo durante este periodo.





## CONTENIDO

Contenido .....	1
Índice de Figuras .....	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y Objetivos .....	6
1.1 Panorama energético actual .....	6
1.2 La biomasa. La importancia de los biocombustibles .....	8
1.3 El bioetanol .....	9
1.3.1 La biomasa lignocelulósica.....	10
1.3.1.1 La celulosa.....	11
1.3.1.2 La hemicelulosa.....	11
1.3.1.3 La lignina.....	12
1.3.2 Pretratamiento .....	12
1.3.2.1 Pretratamiento mecánico .....	12
1.3.2.2 Pretratamiento térmico .....	13
1.3.2.3 Pretratamiento físico-químico .....	13
1.3.2.4 Pretratamientos químicos .....	13
1.3.2.5 Pretratamientos biológicos .....	13
1.3.3 Hidrólisis.....	14
1.3.3.1 Hidrólisis enzimática.....	14
1.3.3.2 Hidrólisis ácida.....	14
1.3.4 Fermentación .....	15
1.4 Objetivos .....	15
2 Estado del Arte .....	17
2.1 Producción mundial de bioetanol.....	17
2.2 Proceso de producción .....	18
2.2.1 Materia prima.....	18
2.2.2 Hidrólisis.....	19
2.2.2.1 Hidrólisis enzimática.....	19
2.2.2.2 Hidrólisis ácida.....	19
2.2.3 Fermentación .....	21
2.3 Otros estudios.....	21
3 Desarrollo del TFG.....	23
3.1 Proceso de obtención del bioetanol.....	23
3.2 Preparación de la materia prima.....	24

3.3	Proceso de hidrólisis .....	25
3.4	Preparación del medio óptimo para la fermentación .....	26
3.4.1	Preparación del medio inóculo .....	27
3.4.2	Preparación del concentrado de nutrientes .....	28
3.5	Fermentación.....	29
3.6	Destilación .....	30
3.7	Caracterización del bioetanol.....	30
3.7.1	Concentración de etanol .....	30
3.7.2	Densidad .....	31
3.7.3	Turbidez y coloración .....	31
3.7.4	Acidez.....	32
4	Resultados .....	33
4.1	Recta de calibrado .....	33
4.2	Resultados obtenidos.....	34
4.2.1	Experimentos realizados .....	34
4.2.2	Análisis de las variables de la hidrólisis .....	35
4.2.2.1	Influencia del tiempo de hidrólisis .....	35
4.2.2.2	Influencia del volumen de ácido .....	35
4.2.2.3	Influencia de la concentración del ácido .....	36
4.2.2.4	Influencia de la tinta .....	37
4.2.2.5	Resultado de la redestilación.....	37
4.2.3	Condiciones óptimas.....	38
4.3	Análisis del bioetanol como componente de mezclas de gasolina.....	38
4.3.1	Densidad .....	38
4.3.2	Turbidez y coloración .....	38
4.3.3	Acidez.....	39
5	Conclusiones y Líneas Futuras.....	40
5.1	Conclusiones .....	40
5.2	Líneas futuras.....	40
5.2.1	Materia prima.....	40
5.2.2	Hidrólisis.....	41
5.2.3	Fermentación .....	41
6	Bibliografía.....	42

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Emisiones de dióxido de carbono desde 1980 [2] .....	7
Figura 1-2 Contribución de las energías renovables a la demanda energética en España [3].....	8
Figura 1-3 Productos de conversión de la biomasa.....	8
Figura 1-4 Producción mundial (a) y europea (b) de bioetanol en millones de litros [4] .....	9
Figura 1-5 Producción de bioetanol por países europeos en millones de litros (año 2010) [4] .....	9
Figura 1-6 Materia lignocelulósica.....	10
Figura 1-7 Celulosa .....	11
Figura 1-8 Estructura de una microfibrilla [5] .....	11
Figura 1-9 Xilosa.....	12
Figura 1-10 Componentes de la lignina: Alcohol p-cumarílico (1), coniferílico (2), sinapílico (3) 12	
Figura 1-11 Reacción de hidrólisis enzimática .....	14
Figura 1-12 Reacción de hidrólisis ácida .....	14
Figura 1-13 Reacción de fermentación .....	15
Figura 1-14 Productos de fermentación de la biomasa según el microorganismo.....	15
Figura 2-1 Producción mundial de bioetanol (año 2016) [12] .....	18
Figura 3-1 Proceso de obtención del bioetanol .....	23
Figura 3-2 Línea de investigación seguida.....	24
Figura 3-3 Analizador de humedad "RADWAG MA 110.R" .....	25
Figura 3-4 Centrifugadora "SIGMA 2-7".....	25
Figura 3-5 Unidad de filtrado al vacío .....	26
Figura 3-6 Hidróxido sódico .....	26
Figura 3-7 Papel indicador de pH.....	26
Figura 3-8 Balanza "BLAUSCAL AH 600" .....	27
Figura 3-9 Agitador magnético "BIPEE SH-2" .....	27
Figura 3-10 Autoclave para esterilización a vapor " P SELECTA MED 20" .....	28
Figura 3-11 Agitador orbital "OVAN OL30-ME"      Figura 3-12 Medio inóculo .....	28
Figura 3-13 Concentrado de nutrientes .....	29
Figura 3-14 Airlock.....	29
Figura 3-15 Montaje para destilación.....	30
Figura 3-16 Refractómetro .....	31
Figura 3-17 Picnómetro.....	31
Figura 3-18 Turbidímetro "Butech LW-TN3024 X5" .....	32
Figura 4-1 Recta de calibrado .....	34
Figura 4-2 Concentración de etanol según tiempo de hidrólisis .....	35

Figura 4-3 Concentración de etanol según el volumen de ácido.....	36
Figura 4-4 Concentración de etanol según la concentración de ácido .....	36
Figura 4-5 Concentración de etanol según la tinta .....	37
Figura 4-6 Concentración de etanol antes y después de la redestilación .....	38
Figura 4-7 Comparación de turbidez y coloración: bioetanol (izq.) y agua (dcha.) fondo blanco...	39
Figura 4-8 Comparación de turbidez y coloración: bioetanol (izq.) y agua (dcha.) fondo negro ....	39

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Contribución de las energías renovables al consumo mundial (millones de toneladas de petróleo equivalentes) [1].....	7
Tabla 1-2 Comparación de las emisiones del bioetanol con las emisiones de la gasolina [5] .....	10
Tabla 2-1 Coste estimado de producción de bioetanol a partir de diversas materias primas y de la gasolina (2008) [4].....	19
Tabla 2-2 Resultados en función de las distintas relaciones sólido/líquido .....	20
Tabla 2-3 Resultados en función del tiempo de hidrólisis .....	20
Tabla 2-4 Resultados en función de la concentración del ácido .....	21
Tabla 2-5 Experimentos con distintos métodos y condiciones .....	22
Tabla 3-1 Experimentos realizados .....	24
Tabla 4-1 Resultado de la medición de las muestras (media de las dos mediciones) .....	33
Tabla 4-2 Condiciones y resultados de los experimentos .....	34

# 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Desde la antigüedad, la energía ha sido uno de los factores más importantes, si no el más importante, que ha condicionado el desarrollo social y económico del mundo. La energía, definida como todo aquello que nos permite hacer un trabajo, puede ser encontrada en diferentes formas como el calor, la luz, el sonido y el movimiento. Todas estas formas de energía pueden ser divididas a su vez en dos categorías: Energía cinética (por ejemplo, la energía térmica, eléctrica, el sonido, el movimiento, etc.) y energía potencial (por ejemplo, la energía nuclear, química, gravitatoria, etc.). Las fuentes de energía se pueden clasificar en tres grupos: fósil, nuclear y renovable. Las fuentes de energía fósil son el petróleo, el carbón, el gas natural, el bitumen, las arenas bituminosas y el petróleo de esquisto. Las principales fuentes de energía nuclear son el uranio y el torio. Las fuentes de energía fósil y nuclear son no renovables, es decir, tienen recursos limitados. Algunos ejemplos de fuentes de energía renovable son la biomasa, la hidroenergía, la energía eólica, la energía solar, la energía geotérmica, el hidrógeno, etc. [1].

## 1.1 Panorama energético actual

Hoy en día, en torno a un 80% de la energía que usamos es generada por combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural). El petróleo es la principal fuente de energía en el mundo, por delante del carbón, el gas natural, la energía nuclear y las energías renovables.

Sin embargo, los combustibles fósiles están siendo consumidos más rápido de lo que son generados en el subsuelo (proceso que supone millones de años). Por esta razón son considerados recursos no renovables. El petróleo es el combustible que corre mayor riesgo de agotamiento. Además, el 63% de las reservas mundiales de petróleo se encuentran en Oriente Medio, que es una zona con bastantes problemas de estabilidad política, lo que condiciona en gran medida el acceso a este recurso.

Al problema de su agotamiento se suma el problema medioambiental: la utilización de estos combustibles supone una enorme fuente de emisión de gases contribuyentes al efecto invernadero, en especial de dióxido de carbono, que es uno de los principales protagonistas de este problema. El 98% de las emisiones de dióxido de carbono son debidas a los combustibles fósiles. La cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera ha aumentado en un 25% desde 1958 y en un 40% desde la Revolución Industrial, debido a esto principalmente (Figura 1-1). El protocolo de Kioto defiende que para paliar los efectos del cambio climático se deben reducir, además de las emisiones de dióxido de carbono, las emisiones de metano, óxidos de nitrógeno, ozono y clorofluorocarbonos [1].

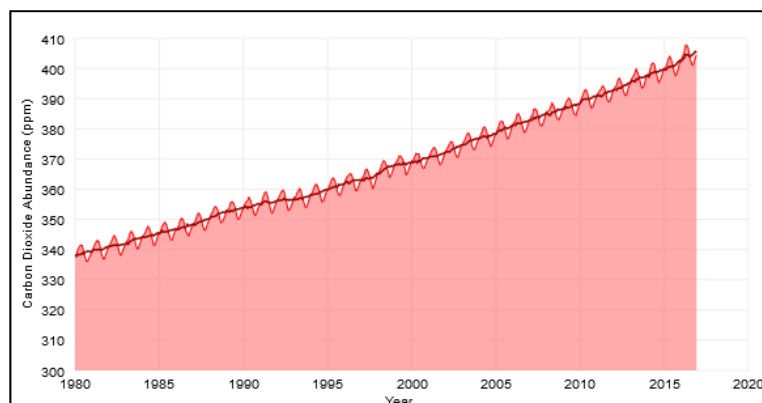


Figura 1-1 Emisiones de dióxido de carbono desde 1980 [2]

Por todas estas razones, el sistema energético actual resulta insostenible. Aquí es donde entran a jugar cada vez más las energías renovables, también llamadas alternativas, que se basan en la conversión de recursos naturales en formas de energía. Actualmente, las energías renovables proporcionan en torno a un 14% de la energía mundial y la energía hidráulica produce el 20% de la electricidad global. Se espera que para 2040 aproximadamente la mitad del consumo energético mundial provenga de fuentes renovables, así como más del 80% de la generación eléctrica. Los recursos renovables se distribuyen más uniformemente que los combustibles fósiles y nucleares, y su cantidad es tres órdenes de magnitud mayor que la cantidad de recursos energéticos usados en la actualidad. Además producen cero o prácticamente cero emisiones de gases contaminantes y gases de efecto invernadero [1].

En la Tabla 1-1, se puede observar el importante aumento de la contribución de las energías renovables a la demanda energética mundial, pasando de suponer un 13,6% de la energía total en 2001 a un 47,7% en 2040, según las previsiones. Destaca también la enorme contribución de la biomasa dentro del conjunto de las energías renovables.

	2001	2010	2020	2030	2040
Consumo total	10038	10549	11425	12352	13310
Biomasa	1080	1313	1791	2483	3271
Hidráulica	32,2	285	358	447	547
Geotérmica	43,2	86	186	333	493
Viento	4,7	44	266	542	688
Térmica solar	4,1	15	66	244	480
Fotovoltaica	0,2	2	24	221	784
Electricidad solar	0,1	0,4	3	16	68
Marina	0,05	0,1	0,4	3	20
Total renovables	1365,5	1745,5	2694,4	4289	6351
Contribución renovables (%)	13,6	16,6	23,6	34,7	47,7

Tabla 1-1 Contribución de las energías renovables al consumo mundial (millones de toneladas de petróleo equivalentes) [1]

En la Figura 1-2, se puede observar la aportación de las energías renovables en España desde 1990 hasta 2015. Se observa un importante aumento de su contribución, destacando el papel de la energía procedente de la biomasa. La biomasa es hoy en día una de las principales fuentes de energía del mundo, y se espera que su contribución crezca exponencialmente en el futuro.

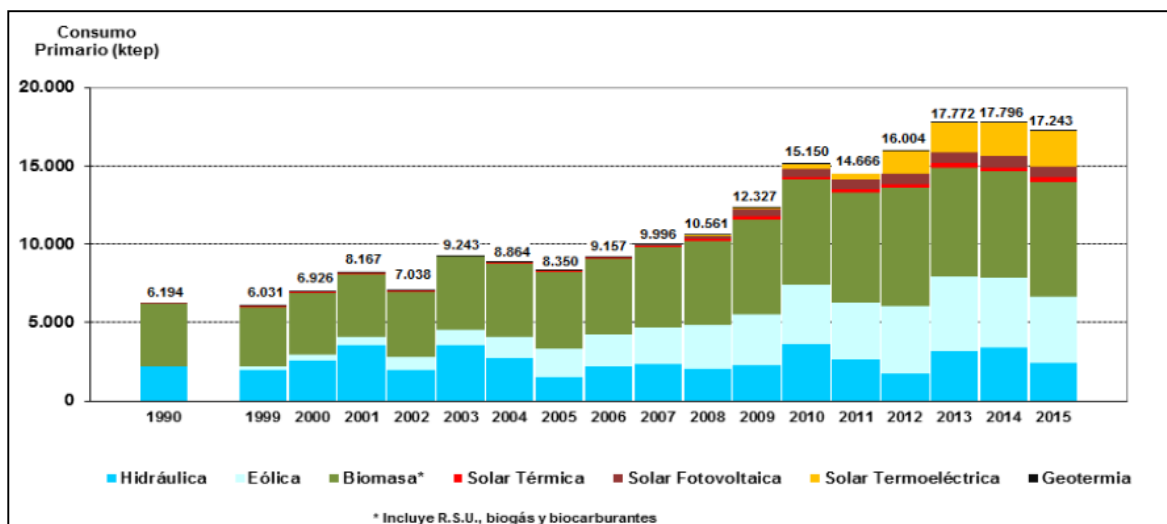


Figura 1-2 Contribución de las energías renovables a la demanda energética en España [3]

## 1.2 La biomasa. La importancia de los biocombustibles

Biomasa es un término simple para todos los materiales orgánicos que se derivan de plantas, árboles, cultivos y algas. La biomasa comprende la madera, los residuos forestales, los desechos agrícolas, los residuos industriales, los residuos de papel, los residuos sólidos urbanos, los residuos de procesamiento de alimentos y muchos elementos más. Algunos componentes de la biomasa son celulosa, hemicelulosa, lignina, lípidos, proteínas, azúcares simples, almidones, agua, hidrocarburos, cenizas y otros compuestos.

La biomasa es la fuente de energía renovable más importante del mundo, proporcionando combustibles sólidos, líquidos y gaseosos. Puede convertirse en biocombustible como el bioetanol y el biodiesel y en una serie de productos de conversión termoquímica. Además de la gran cantidad de recursos que supone la biomasa, el uso de biocombustibles ayuda a reducir en gran medida los gases de efecto invernadero, ya que el CO<sub>2</sub> producido durante la combustión es el mismo que se eliminó del medio ambiente por fotosíntesis durante la creación de la biomasa. De ahí la importancia de los biocombustibles como fuente de energía [1].

En la Figura 1-3, se pueden apreciar los productos de la biomasa según su conversión sea bioquímica o termoquímica. En este caso nos centraremos en los productos de conversión bioquímica, y en concreto en el bioetanol, que es el objeto de este trabajo.

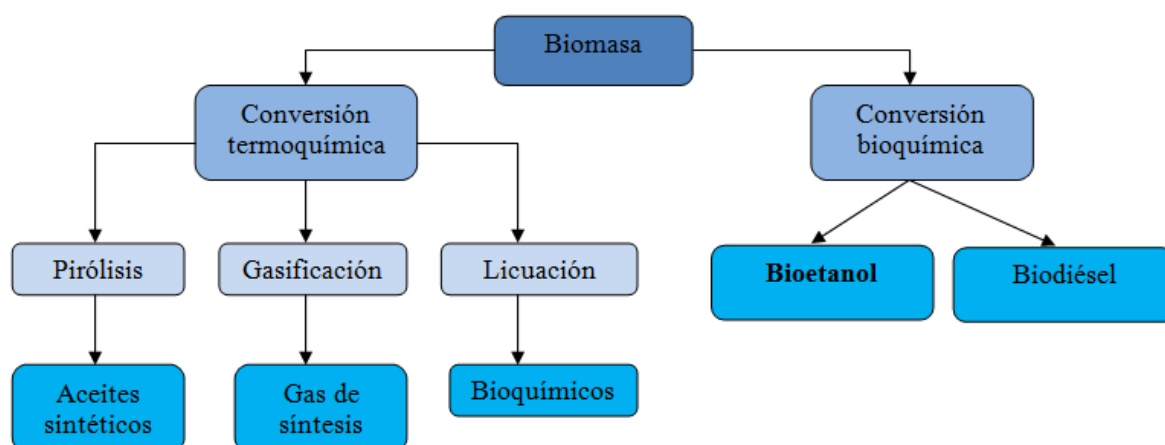


Figura 1-3 Productos de conversión de la biomasa



### 1.3 El bioetanol

El bioetanol es un biocombustible que se puede ser utilizado como sustituto de combustibles derivados del petróleo. Es un alcohol de fermentación, es decir, se produce por fermentación microbiana de monosacáridos como la glucosa. Actualmente, la producción de bioetanol se basa en la fermentación de la glucosa contenida en biomasa amilácea, azucarada o celulósica [4, 5]. Sus principales productores son Brasil y Estados Unidos, que lo producen principalmente a partir de caña de azúcar y maíz. Estos países cuentan con grandes superficies agrarias, sin embargo, otros países, por ejemplo muchos países europeos, no cuentan con tanta superficie agraria, por lo que es necesaria la importación de materia prima para la producción del bioetanol [5].

En la Figura 1-4, se presenta la producción mundial y europea en millones de litros desde el año 2005 al año 2010. Se puede apreciar que la aportación no es demasiado grande teniendo en cuenta que comprende la producción de un gran número de países.

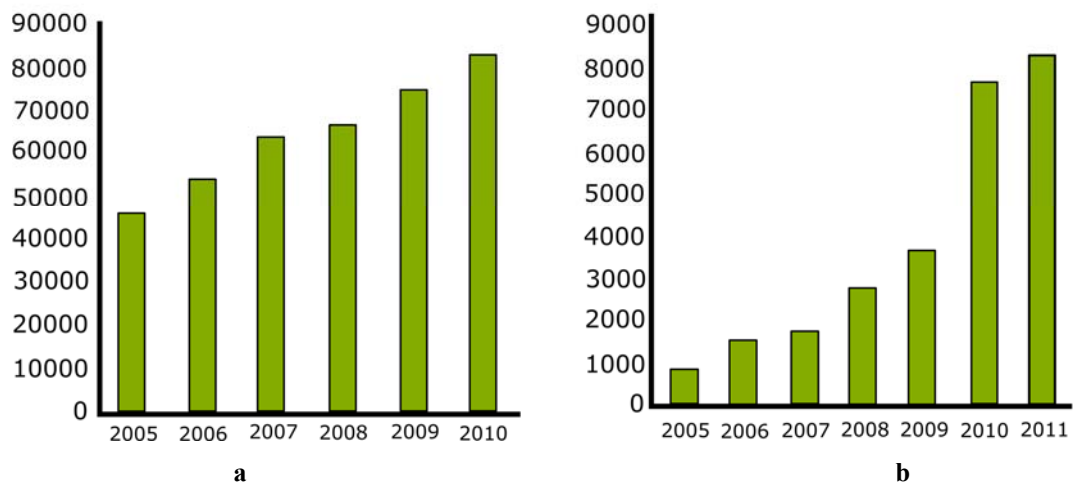


Figura 1-4 Producción mundial (a) y europea (b) de bioetanol en millones de litros [4]

En la Figura 1-5, se puede ver que a la cabeza de la producción europea de bioetanol del año 2010 se situaron Francia (con una producción de en torno a 1800 millones de litros), Alemania (en torno a 1200 millones de litros) y Portugal (en torno a 800 millones de litros).

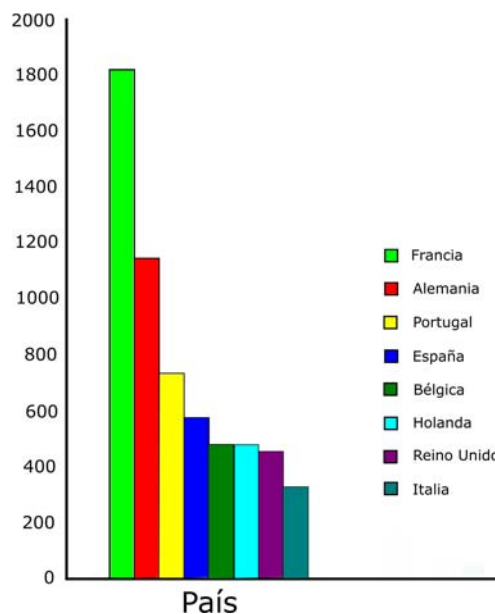


Figura 1-5 Producción de bioetanol por países europeos en millones de litros (año 2010) [4]

El bioetanol está ganando muchísima importancia como combustible en todo el mundo, debido a las grandes ventajas que presenta frente a los combustibles fósiles convencionales. Entre estas ventajas destacan las mínimas emisiones de gases de efecto invernadero y de gases contaminantes de la atmósfera (Tabla 1-2) y ,además, es biodegradable; se puede producir a partir de una gran cantidad de materias primas diferentes, algunas de las cuales existen en grandes cantidades, lo que convierte a este biocombustible en una fuente de energía segura a largo plazo y relativamente económica de producir; y que supone el desarrollo económico de áreas rurales, así como la disminución de las importaciones de petróleo y la creación de empleo [6].

Tipo de emisión	Variación respecto de la gasolina
CO	Reducción del 5 al 10%
CO <sub>2</sub>	Reducción del 6 al 10%
Óxidos de nitrógeno	Aumento del 5%
Compuestos orgánicos volátiles del escape	Aumento del 7%
Dióxido de azufre	Reducción
Aldehídos	Aumento si no lleva catalizador
Compuestos aromáticos (benceno y butadieno)	Reducción

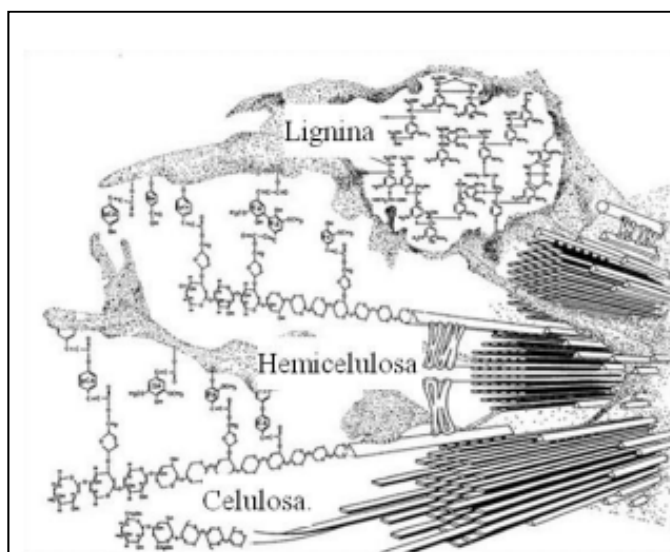
**Tabla 1-2 Comparación de las emisiones del bioetanol con las emisiones de la gasolina [5]**

Este trabajo utiliza como materia prima residuos de papel, es decir, biomasa celulósica. La biomasa celulósica incluye materias como madera, residuos forestales, papel reciclado, residuos de papel, desechos agrícolas o residuos sólidos urbanos. El proceso de producción del bioetanol consiste en transformar la celulosa en glucosa mediante una reacción de hidrólisis, para después proceder a la fermentación de esta glucosa, convirtiéndola en etanol.

### 1.3.1 La biomasa lignocelulósica

Como se dijo anteriormente, la producción del bioetanol se basa en la fermentación de la glucosa obtenida de la celulosa; sin embargo, la celulosa no se encuentra pura, sino que se encuentra formando sólidas matrices con otros componentes como la hemicelulosa, la lignina o las sustancias pécticas.

La materia lignocelulósica consiste en tejidos vegetales cuyas células están constituidas por un entramado de microfibrillas de celulosa formando capas cubiertas por hemicelulosa y sobre las que se encuentra la lignina.



**Figura 1-6 Materia lignocelulósica**

Para el fraccionamiento de estas matrices lignocelulósicas son necesarios complejos métodos de pretratamiento que degraden la lignina, sin embargo, estos pretratamientos tienen bajos rendimientos y no son capaces de conseguir la degradación de la lignina sin degradar los demás componentes.

Además de celulosa, hemicelulosa y lignina, la materia lignocelulósica contiene otros componentes como son los fenoles, como los taninos; terpenos, considerados polímeros del isopreno; resinas como los fitoesteroides; cenizas y otros compuestos [5].

### 1.3.1.1 La celulosa

La celulosa es un homopolímero de elevado peso molecular, el componente principal de las paredes celulares de los tejidos vegetales y el polímero más abundante en la Tierra. Es de color blanco, muy estable químicamente, tiene gran resistencia mecánica y una estructura fibrosa. La estructura de la celulosa se muestra en la Figura 1-7.

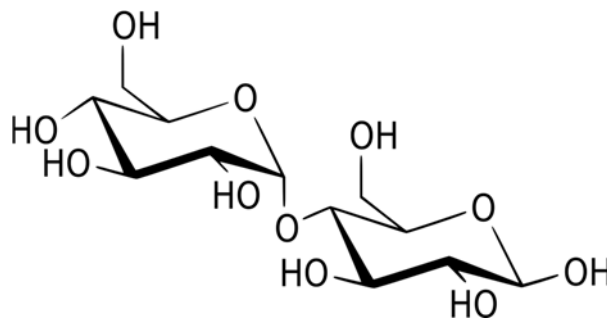


Figura 1-7 Celulosa

Las fibrillas elementales, también llamadas micelas están constituidas por entre unas 40 y 100 cadenas de celulosa (Figura 1-8). En estas cadenas de celulosa existen regiones cristalinas, que proporcionan resistencia mecánica, y regiones amorfas, que proporcionan elasticidad. Utilizan enlaces de puente de hidrógeno.

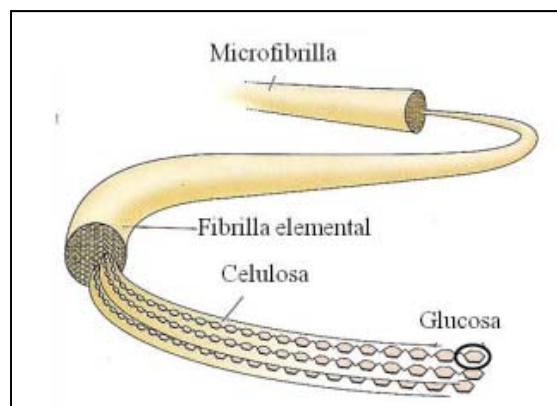


Figura 1-8 Estructura de una microfibrilla [5]

### 1.3.1.2 La hemicelulosa

La hemicelulosa cuenta con un menor grado de polimerización que la celulosa, por lo que no tiene zonas cristalinas. Sus enlaces de puente de hidrógeno no son muy eficaces, lo que hace que las hemicelulosas sean polisacáridos más propensos al ataque químico. Los monómeros que constituyen la hemicelulosa son en su mayoría monosacáridos u osas y derivados de las osas (por ejemplo ácidos

urónicos). Los monosacáridos más importantes que encontramos son tres hexosas (glucosa, manosa y galactosa) y dos pentosas (la xilosa (Figura 1-9) y la arabinosa) [5].

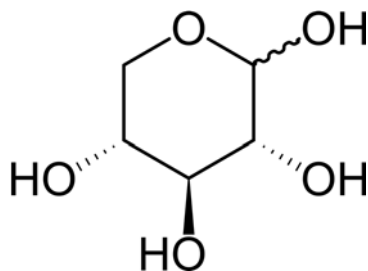


Figura 1-9 Xilosa

### 1.3.1.3 La lignina

La lignina es un heteropolímero aromático que consta de tres diferentes unidades de fenilpropano unidos por distintos enlaces (Figura 1-10). Su estructura tridimensional es amorfa, bastante ramificada y compleja. Su degradación es muy complicada. Sus funciones son mantener unidas las fibras celulósicas, conferir impermeabilidad y resistencia y proteger la celulosa del ataque microbiano [5].

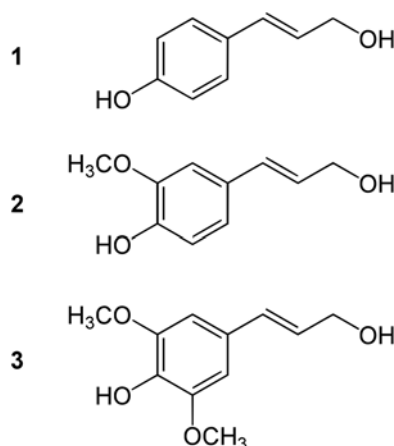


Figura 1-10 Componentes de la lignina: Alcohol p-cumarílico (1), coniferílico (2), sinapílico (3)

### 1.3.2 Pretratamiento

El objetivo del pretratamiento de la materia lignocelulósica consiste básicamente en separar la lignina de la celulosa, ya que la lignina dificulta el acceso a la celulosa en los procesos químicos. Además de reducir la cantidad de lignina, el pretratamiento persigue disminuir la cristalinidad, también buscando un mayor rendimiento en las reacciones químicas. Existen distintos tipos de pretratamiento [7].

#### 1.3.2.1 Pretratamiento mecánico

- Trituración mecánica: Trituración para reducción del tamaño de la materia. Aumenta la superficie específica y disminuye el grado de polimerización aumentando el rendimiento de la hidrólisis.
- Ultrasonidos: Consiste en utilizar ultrasonidos para extraer la lignina y la hemicelulosa. Su efecto es muy superficial comparado con el de otras técnicas.

### 1.3.2.2 Pretratamiento térmico

- Explosión por vapor: La materia se lleva a un rango de temperaturas entre 160 °C y 260 °C inyectando vapor saturado durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos, y después se produce una rápida descompresión hasta la presión atmosférica. Como resultado se obtiene la biomasa con alteraciones físicas y químicas, que aumentan el rendimiento de la hidrólisis.
- Agua líquida a alta temperatura (LHW): Consiste en someter la materia al efecto de agua a una temperatura de entre 170-230 °C durante 46 minutos, manteniendo el pH entre 4 y 7 con el objetivo de solubilizar la hemicelulosa para hacer más accesible la celulosa.

### 1.3.2.3 Pretratamiento físico-químico

- Proceso de explosión de fibra con amoníaco (AFEX): Esta técnica consiste en utilizar amoníaco en un rango de temperaturas que van desde la temperatura ambiente (duración de 10 a 60 días) hasta 120 °C (varios minutos). Se produce un considerable aumento del rendimiento de la hidrólisis.
- Explosión con CO<sub>2</sub>: Consiste en someter la biomasa a alta presión y temperaturas de hasta 200 °C durante varios minutos. Es más económico que el AFEX pero se obtienen peores rendimientos.

### 1.3.2.4 Pretratamientos químicos

- Hidrólisis ácida: Esta técnica consiste en la utilización de ácidos para transformar los polisacáridos en sus monómeros elementales. Industrialmente se utiliza ácido sulfúrico y clorhídrico. Se puede diferenciar entre dos tipos de hidrólisis ácida: La que emplea ácidos concentrados (10-30%), temperatura entre 170-190 °C y mayor tiempo de hidrólisis; y la que emplea ácidos diluidos (1-5%), temperatura entre 160-240 °C y tiempo de 6-12 minutos.
- Oxidación húmeda: Se basa en añadir un oxidante como peróxido de hidrógeno en el agua donde se encuentra sumergida la materia prima. Sin embargo, tiene como desventaja que se pierden muchos azúcares durante el proceso.
- Tratamientos con ozono: Se utiliza ozono para atacar a la lignina y la hemicelulosa, en condiciones de temperatura y presión ambiente. Se consigue una eliminación efectiva de lignina y hemicelulosa, pero también se degrada la celulosa.
- Hidrólisis con álcalis: Se sumerge la materia en hidróxido de sodio diluido, a 60 °C durante 24 horas. Las consecuencias son un aumento de la superficie interna, reducción del nivel de cristalización y rotura de la estructura de la lignina.
- Tratamiento con disolventes orgánicos: Un compuesto orgánico se mezcla con un ácido inorgánico como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico, para romper la estructura de la lignina y los puentes de hemicelulosa.

### 1.3.2.5 Pretratamientos biológicos

- Tratamiento con hongos: Consiste en la utilización de distintos tipos de hongos para degradar la lignina y la hemicelulosa de la biomasa. Los hongos más eficaces en este caso son los de pudrición blanca. Se realiza en condiciones ambientales.
- Tratamiento con bio-disolventes orgánicos: Esta técnica consiste en el empleo de disolventes orgánicos para permitir la hidrólisis de la hemicelulosa y hongos para degradar la lignina.

### 1.3.3 Hidrólisis

Una vez realizado el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica se realiza la hidrólisis. Este proceso está centrado principalmente en la obtención de glucosa a partir de la degradación de la celulosa. Diferenciamos dos tipos de hidrólisis: la enzimática y la ácida.

#### 1.3.3.1 Hidrólisis enzimática

El proceso de hidrólisis enzimática se basa en la utilización de enzimas denominadas celulasas, producidas por microorganismos como ciertos hongos o bacterias. Las celulasas llevan a cabo una serie de acciones enzimáticas sobre la materia que terminan por la degradación de la celulosa (Figura 1-11). Aunque el principal interés es la obtención de los azúcares procedentes de la celulosa, en algunos casos también interesa aprovechar otros compuestos, como las pentosas, que son azúcares procedentes de la hemicelulosa. Esto supone la utilización de enzimas que actúen sobre estas otras sustancias [5, 7].

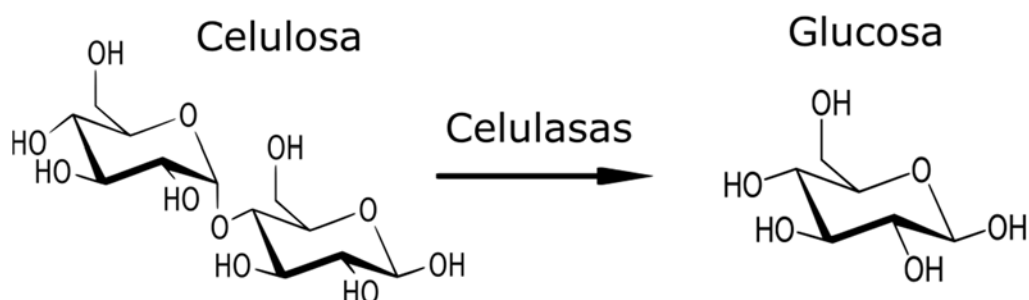


Figura 1-11 Reacción de hidrólisis enzimática

Algunas de las celulasas de mayor utilización son las que provienen de hongos de los géneros *Fusarium*, *Trichoderma* y *Phanerochaete* [5].

#### 1.3.3.2 Hidrólisis ácida

Proceso químico que utiliza un ácido para catalizar la conversión de los polímeros de celulosa y hemicelulosa en monosacáridos (Figura 1-12). Una gran variedad de ácidos pueden ser utilizados en este proceso; sin embargo, los más utilizados son el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico. Se puede llevar a cabo con ácidos concentrados o diluidos. Con ácidos concentrados se alcanzan altos rendimientos de en torno al 90% de conversión de la glucosa y requieren bajas temperaturas. Son procesos de alto coste y que suponen llevar a cabo una mayor neutralización antes de la fermentación. Por el contrario, con ácidos diluidos se alcanzan rendimientos mucho menores y requieren una alta temperatura. La alta temperatura produce la degradación de los azúcares hemicelulósicos, sobre todo con grandes tiempos de residencia [5].

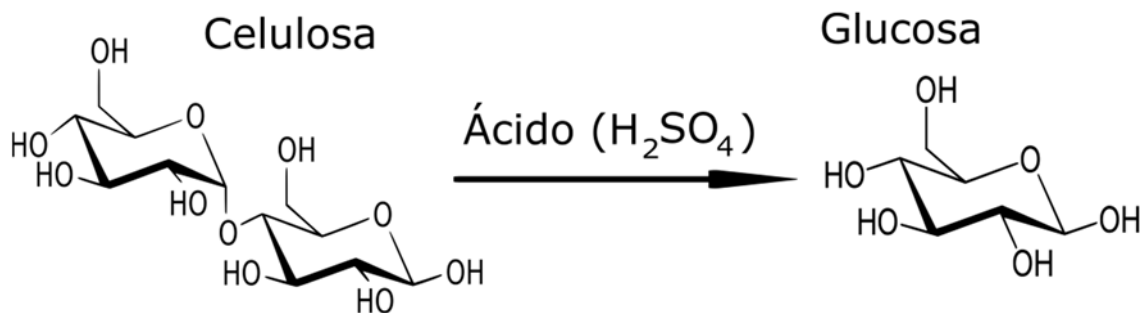


Figura 1-12 Reacción de hidrólisis ácida

El proceso de hidrólisis ácida ha sido el proceso elegido para la realización del presente trabajo, y el ácido utilizado ha sido ácido sulfúrico.

### 1.3.4 Fermentación

Tras el pretratamiento y la hidrólisis de la materia, se obtiene un compuesto con azúcares fermentables, principalmente glucosa, procedente de la degradación de la celulosa, y también pentosas, procedentes de la degradación de la hemicelulosa.

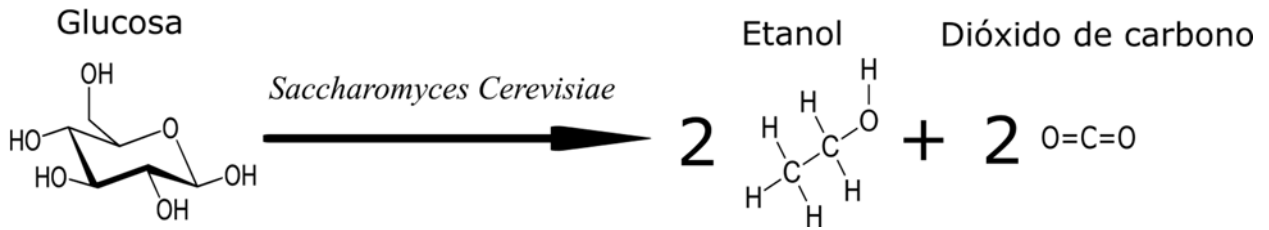


Figura 1-13 Reacción de fermentación

La fermentación alcohólica es un proceso biológico de fermentación en condiciones anaeróbicas consistente en el procesamiento de los hidratos de carbono (Ej: Glucosa) por parte de microorganismos, lo que tiene como consecuencia la aparición de una serie de productos, como son el etanol y dióxido de carbono gaseoso (Figura 1-13) [4, 7].

A la hora de elegir los microorganismos que llevarán a cabo la fermentación se tendrá en cuenta principalmente la capacidad natural de acción del microorganismo empleado considerando factores como la velocidad de procesamiento, temperatura óptima del proceso, tipos de sustrato a emplear, etc. También es importante considerar las posibles alteraciones que pueda generar en la biomasa. Según esto, se utilizarán diferentes tipos de microorganismos: distintos tipos de bacterias u hongos. En el presente trabajo se utilizará un tipo levadura, la *Saccharomyces Cerevisiae*, uno de los microorganismos más utilizados para la fermentación [7].

En la Figura 1-14 se presentan distintos productos obtenidos a partir de la biomasa en función del microorganismo utilizado en la fermentación.

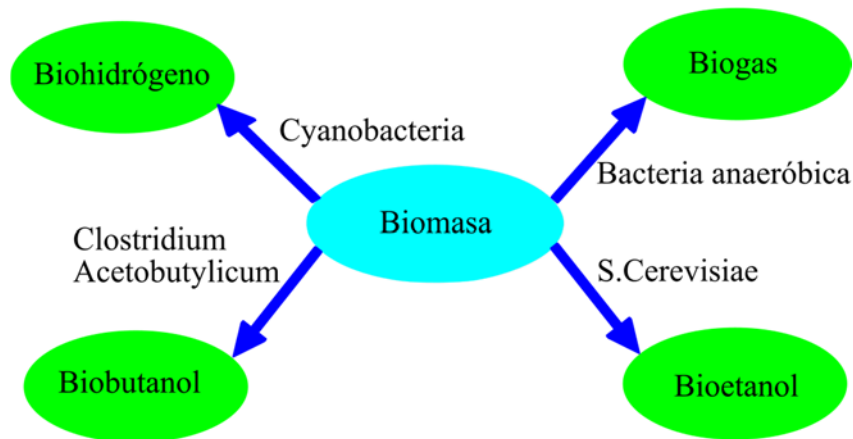


Figura 1-14 Productos de fermentación de la biomasa según el microorganismo

## 1.4 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el proceso de producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos, en particular papel de oficina. Para la consecución de este objetivo se plantean los siguientes objetivos secundarios:

- Seleccionar un proceso que permita la producción de bioetanol a partir de residuos de papel de oficina.

- Optimizar el proceso de obtención de bioetanol a partir del análisis de las variables más influyentes en la hidrólisis ácida de la celulosa contenida en la materia prima.
- Analizar algunas de las características del bioetanol obtenido para verificar el cumplimiento de los requisitos establecidos en la norma UNE-EN 15376.



## 2 ESTADO DEL ARTE

La producción y el uso del bioetanol como combustible data de la década de 1980. Actualmente, existen técnicas eficaces y rentables tanto de producción a nivel industrial como de su uso como combustible. Muchos de los países con una importante producción de bioetanol, basan esta producción en materias primas destinadas también a la alimentación humana (por ejemplo, Estados Unidos utiliza sobre todo maíz para su producción). Para evitar los conflictos derivados de la utilización de recursos alimentarios para la producción del bioetanol, se han buscado recursos alternativos como la biomasa lignocelulósica, que representa la fuente orgánica de energía renovable más abundante de la Tierra (en torno a 200 billones de toneladas/año) [8].

### 2.1 Producción mundial de bioetanol

La producción de biocombustibles de un país está condicionada por una serie de factores económicos (por ejemplo: impulso de la agricultura), políticos (por ejemplo: mantenimiento de la seguridad de combustible futuro) y medioambientales (por ejemplo: concienciación con el cambio climático). Algunos de los factores más importantes a nivel global que potencian la producción del bioetanol son:

- Variación significativa del precio del crudo (En especial la tendencia al alza).
- Preocupaciones internacionales por la seguridad de las regiones que contienen recursos de crudo.
- Deseo de impulsar economías rurales y aumentar ingresos agrícolas.
- Preocupaciones ambientales (cambio climático).
- Potencial para mejorar las balanzas comerciales.

Como se ha comentado ya, uno de los principales retos del siglo XXI es reducir la dependencia de los combustibles fósiles y pasar a fuentes de energía renovables. Las cosechas cultivadas específicamente para los biocombustibles pueden ayudar a conseguir dicho objetivo; sin embargo, están surgiendo importantes preocupaciones por la sostenibilidad ambiental, la biodiversidad y la competencia con la producción alimentaria.

Por esto, existe un interés creciente por el uso de recursos como los residuos sólidos urbanos, los residuos de papel, el serrín,... como fuente de bioetanol, en especial por el uso de los residuos de papel [9].

Los biocombustibles obtenidos a partir de recursos que pueden destinarse a la alimentación se denominan de primera generación. Los que se obtienen de materias primas que no pueden destinarse a la alimentación humana en primera instancia se denominan de segunda generación. Además, recientemente se ha empezado a utilizar el término de tercera generación para referirse a los biocombustibles obtenidos a partir de algas o microalgas [10].

Actualmente, Estados Unidos y Brasil se encuentran en el primer y segundo puesto mundial en cuanto a la producción y consumo de bioetanol, seguidos de China. En la última década, ambos países han experimentado un enorme aumento en su producción de bioetanol. Sin embargo, en la actualidad el desarrollo de este sector se está frenando por diversas razones: en Estados Unidos debido a la eliminación de aranceles en la importación de bioetanol y del crédito fiscal a las mezcladoras de carburantes, por la reducción de cultivos de maíz dedicados a la producción de bioetanol y por la presión a la que está siendo sometido el sector por utilizar recursos alimentarios en vez de destinarlos al consumo humano; y en Brasil debido a las grandes inversiones que supone la producción de este biocombustible ante el aumento de la demanda de vehículos que lo utilizan [11].

La Unión Europea, con Francia, Alemania y España a la cabeza, también ha sufrido (al igual que Estados Unidos) la fuerte presión por parte de algunas organizaciones debido al hecho de utilizar recursos alimentarios como fuente de energía en vez de destinarlos al consumo humano.

Estados Unidos, Brasil y la Unión Europea suponen el 90% de la producción mundial de bioetanol, obtenido principalmente del maíz en EE.UU., de la caña de azúcar en Brasil y de cereales en Europa.

En Asia, destaca China, con ambiciosos objetivos en cuanto a la producción futura. China es el tercer productor mundial, obteniendo sobre el 90% del bioetanol del maíz (Figura 2-1) [4].

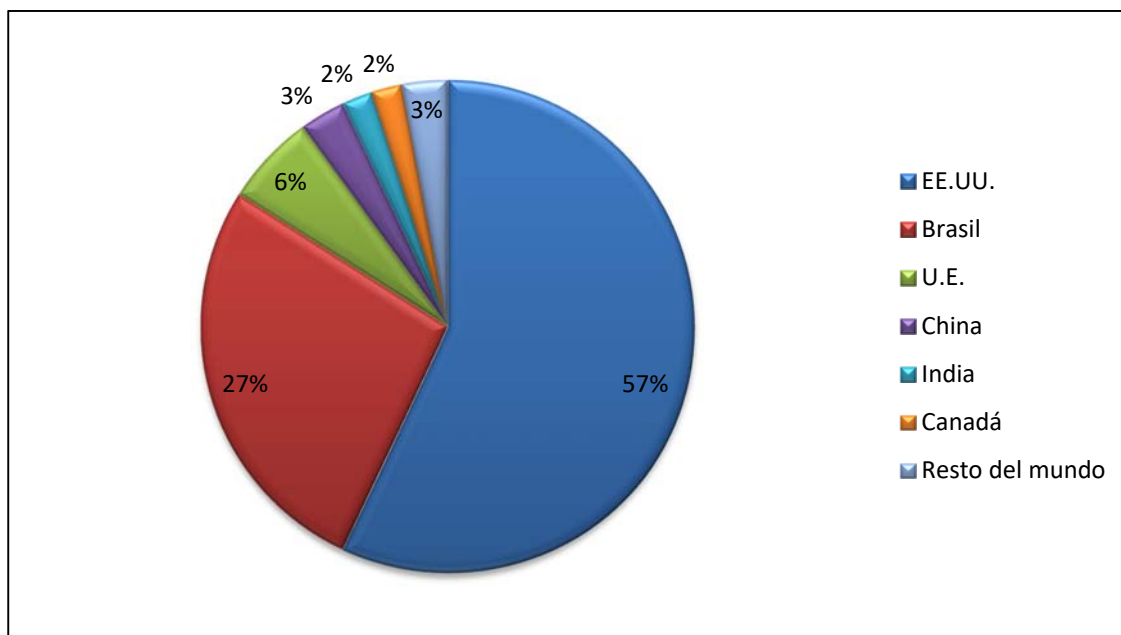


Figura 2-1 Producción mundial de bioetanol (año 2016) [12]

## 2.2 Proceso de producción

### 2.2.1 Materia prima

Convencionalmente, la obtención de bioetanol ha tenido lugar a partir de la fermentación de materias primas que contienen almidón o sacarosa, como el maíz o la caña de azúcar. Las técnicas con estas materias primas están depuradas y los rendimientos son altos. Sin embargo, el hecho de que se utilicen para la producción del bioetanol en lugar de ser destinadas a la alimentación humana está causando controversia. Debido a esto, el bioetanol de segunda generación, es decir, el bioetanol producido por biomasa no alimentaria (residuos forestales, residuos de la industria papelera, residuos sólidos urbanos, etc.), está ganando una enorme importancia en el sector. Dentro de estas materias primas destacan los residuos de papel, ya que, a pesar de los esfuerzos de reciclaje, la máxima proporción de reciclaje de papel es sólo del 65% aproximadamente, lo que significa que una gran parte del papel es desechado.

Esta parte del papel sin embargo puede ser utilizada para la producción de bioetanol, consiguiendo beneficios ambientales y energéticos. Por lo tanto, los residuos de papel son una excelente fuente de biomasa lignocelulósica para la producción de bioetanol. Otro factor de gran importancia es el económico, ya que el uso de residuos de papel como materia prima para la producción de bioetanol supone un coste muy bajo (Tabla 2-1) [9, 13].

Materia prima	Coste (€/litro)
Maíz (EE.UU.)	0,42
Caña de azúcar (Brasil)	0,16
Trigo (U.E.)	0,27
Melaza (China)	0,24
Remolacha (U.E.)	0,32
Gasolina	0,25
Residuos de papel	0,11

Tabla 2-1 Coste estimado de producción de bioetanol a partir de diversas materias primas y de la gasolina (2008) [4]

## 2.2.2 Hidrólisis

### 2.2.2.1 Hidrólisis enzimática

Este tipo de hidrólisis es catalizada por enzimas producidas por bacterias u hongos (*Trichoderma Reesei* por ejemplo). Sin pretratamiento, el proceso de conversión de la celulosa en glucosa es extremadamente lento, debido a que la celulosa se encuentra protegida por la lignina y otros componentes. Por esto, estudios como el de Galbe y Zacchi [14] defienden la necesidad de utilizar un pretratamiento para incrementar el ritmo de conversión de la celulosa.

Este tipo de hidrólisis tiene ciertas ventajas sobre la hidrólisis con ácidos diluidos. Según Taherzadeh [15] estas ventajas son: que se alcanzan rendimientos mayores (cerca del 100%), que no se produce corrosión de los equipos y que no se forman tantos compuestos inhibidores como en la ácida.

Sin embargo, este tipo de hidrólisis también presenta importantes desventajas frente a la hidrólisis con ácidos diluidos. Las principales desventajas son: que la hidrólisis enzimática necesita un tiempo de hidrólisis de varios días, que el coste de las enzimas es mucho mayor que el de ácidos como el sulfúrico (reflejado en el estudio de Sheehan and Himmel [16]), y que los azúcares liberados inhiben la reacción de hidrólisis, según el estudio de Linde [17]. Para corregir esta última desventaja se desarrolló el método SSF (sacarificación y fermentación simultáneas) que consiste en que los azúcares producidos en la hidrólisis son directamente fermentados [18].

### 2.2.2.2 Hidrólisis ácida

Los procesos de hidrólisis ácida tienen una gran importancia en la actualidad. Sin embargo, una de las desventajas más importantes de la hidrólisis ácida es la formación de productos inhibidores de los microorganismos que participan en el posterior proceso de fermentación, como por ejemplo, formación de hidroximetilfurfural a partir de la glucosa y ácido acético a partir de la xilosa. Pese a esto, es un método de hidrólisis que proporciona importantes rendimientos. El proceso de hidrólisis ácida se puede subdividir en dos: con ácidos concentrados y diluidos [19].

El proceso de hidrólisis con ácidos concentrados es relativamente antiguo. Braconnot fue el primero en descubrir que la celulosa se podía transformar en azúcares fermentables a etanol por medio de ácidos concentrados (30-70%) (Sherrard y Kressmam [20]). Con ácidos concentrados se han observado rendimientos de en torno al 90%, mayores que con ácidos diluidos. Sin embargo, Jones y Semrau [21] y, posteriormente, Wyman [22], argumentan que el uso de este tipo de ácidos no interesa a nivel

industrial, debido a los altos costes de inversión (muchas cantidades de ácido) y mantenimiento de los equipos (debido a su deterioro). A pesar de esto, sigue conservando cierto interés. Recientemente una empresa alemana ha impulsado un proceso denominado “Biosulfurol”, que utiliza ácido sulfúrico al 70% para la hidrólisis. Tras la reacción, el ácido es parcialmente recuperado por membranas aniónicas. Van Groenestijn [23] defiende la eficiencia del proceso, debido a los altos rendimientos y a la recuperación parcial del ácido. Además, dos proyectos a gran escala que utilizan este tipo de ácidos han sido llevados a cabo recientemente en América del Norte por parte de las empresas Arkenol Inc. y Masada Resource Group, lo que evidencia la utilización de este tipo de ácidos en la actualidad.

La hidrólisis con ácidos diluidos es el método más aplicado actualmente. Qureshi y Manderson [24] remarcan la posibilidad de utilizar este método como pretratamiento previo a la hidrólisis enzimática o utilizarlo como método principal para la obtención de azúcares a partir de la celulosa. El primer proceso de hidrólisis con ácidos diluidos fue el de Scholler, en 1945, que consistía en bañar la madera en ácido sulfúrico al 0,5%, con una presión de 11-12 bares durante 45 minutos. Hoy en día, las experiencias con estos ácidos son de pocos minutos. Un ejemplo fueron los experimentos de Taherzadeh [25], en los que se utilizó ácido sulfúrico al 0,5%, con temperaturas de 188-234 °C y con un tiempo de reacción de 7 minutos.

En el estudio de Kumar *et al.* [9], se utilizaron residuos de papel como materia prima para la producción del bioetanol. Este papel fue analizado y los resultados fueron: holocelulosa (70,12 ± 4,88%), celulosa (61,5 ± 3,49%), pentosas (7,42 ± 0,36%), lignina (16,33 ± 0,96%), ceniza (12,50 ± 0,33%) y humedad (8,28 ± 0,63%). El proceso de hidrólisis utilizado fue el de hidrólisis ácida. Las variables analizadas para la optimización del proceso fueron la relación sólido/líquido, tiempo de reacción y concentración de ácido sulfúrico (realizado en autoclave a 120 °C). Después de cada hidrólisis se analizó la cantidad de azúcares reductores totales, xilosa y fenoles producidos. Las condiciones iniciales fueron: relación 1:8, tiempo 2 horas y concentración 0,1 N. En su estudio variaron la relación sólido/líquido de 1:8 a 1:14, resultando la relación más adecuada la 1:10, como se muestra en la Tabla 2-2.

Relación sólido/líquido	Azúcares reductores totales (g/L)	Xilosa (g/L)	Fenoles (%)
1:8	2,88 ± 0,133	0,422 ± 0,021	0,016 ± 0,001
<b>1:10</b>	<b>3,27 ± 0,162</b>	<b>0,759 ± 0,039</b>	<b>0,022 ± 0,001</b>
1:12	2,74 ± 0,164	0,432 ± 0,032	0,017 ± 0,002
1:14	2,34 ± 0,117	0,347 ± 0,021	0,014 ± 0,001

**Tabla 2-2 Resultados en función de las distintas relaciones sólido/líquido**

En la Tabla 2-2 se puede observar como con relaciones de 1:12 y 1:14 disminuye ligeramente la cantidad de azúcares reductores totales, de xilosa y de fenoles.

Una vez analizada la relación sólido/líquido analizaron la influencia del tiempo de hidrólisis. Para ello, y con una relación 1:10, el tiempo de hidrólisis fue variado entre 1 hora y 6 horas, obteniéndose los mejores resultados con un tiempo de 2 horas.

Tiempo de hidrólisis (horas)	Azúcares reductores totales (g/L)	Xilosa (g/L)	Fenoles (%)
1	1,022 ± 0,042	0,514 ± 0,022	0,012 ± 0,001
<b>2</b>	<b>2,542 ± 0,097</b>	<b>1,213 ± 0,032</b>	<b>0,017 ± 0,001</b>
3	2,615 ± 0,096	1,223 ± 0,030	0,019 ± 0,001
4	2,855 ± 0,138	1,350 ± 0,029	0,036 ± 0,002
5	3,187 ± 0,183	1,931 ± 0,062	0,042 ± 0,001
6	3,601 ± 0,196	2,111 ± 0,054	0,059 ± 0,003

**Tabla 2-3 Resultados en función del tiempo de hidrólisis**

El tiempo escogido como óptimo fue el de 2 horas, ya que en este tiempo se alcanza un pico en azúcares reductores totales y xilosa que son los productos que interesan para la fermentación, y a partir de aquí aumentan de forma lenta. Además los fenoles sí que aumentan de forma importante con el tiempo, lo que reduce la eficiencia de la fermentación (Tabla 2-3).

Las concentraciones de ácido sulfúrico analizadas fueron de 0,005 N a 1 N. Los experimentos a partir de aquí se realizaron con relación 1:10, con un tiempo de hidrólisis de 2 horas. La concentración seleccionada como óptima fue la de 0,5 N.

Concentración de ácido (N)	Azúcares reductores totales (g/L)	Xilosa (g/L)	Fenoles (%)
0,005	0,088 ± 0,004	0,048 ± 0,002	0,011 ± 0,001
0,01	0,104 ± 0,007	0,062 ± 0,002	0,012 ± 0,001
0,05	0,789 ± 0,042	0,400 ± 0,012	0,016 ± 0,001
0,1	2,542 ± 0,118	1,213 ± 0,034	0,022 ± 0,001
<b>0,5</b>	<b>12,422 ± 0,792</b>	<b>8,680 ± 0,223</b>	<b>0,120 ± 0,004</b>
1	14,456 ± 0,859	8,809 ± 0,267	0,129 ± 0,004

Tabla 2-4 Resultados en función de la concentración del ácido

En la Tabla 2-4 se puede observar que la mayor cantidad de azúcar y xilosa se produce con concentración 1 N de ácido, sin embargo, la diferencia de resultados con la utilización de concentración 0,5 N es reducida, y teniendo en cuenta que se utilizaría la mitad de ácido, se considera la concentración 0,5 N la más adecuada.

### 2.2.3 Fermentación

La fermentación de material lignocelulósico es más compleja que la de materias amiláceas o azucaradas, debido a ciertos compuestos inhibidores, por ejemplo los fenoles. A pesar de estos inhibidores, los microorganismos utilizados en el proceso deben proporcionar altos rendimientos de conversión de los azúcares. El microorganismo más usado comercialmente es la levadura *Saccharomyces Cerevisiae*, que proporciona muy buenos rendimientos; sin embargo, estudios como el de Jeffries [26] concluyeron que no puede fermentar la xilosa. A parte de este microorganismo, existen muchos otros hongos y bacterias cuyo principal producto de fermentación es el etanol. Esto viene respaldado por importantes estudios como el de Jeffries [26]. En cuanto al tiempo de fermentación, se puede concluir que depende de las claramente condiciones de fermentación.

La bacteria utilizada en el estudio de Kumar *et al.* [9] fue la *Pichia Stipitis*. Al ácido hidrolizado se añadió un concentrado de nutrientes y una cantidad de inóculo de *Pichia Stipitis* correspondiente al 10% del volumen obtenido tras la hidrólisis y se ajustó el pH con ácido clorhídrico 2 N e hidróxido de sodio 2 N. Las condiciones de fermentación fueron de 30 °C y 150 rpm para agitación. El tiempo de incubación varió de 0 a 28 horas, observándose que la tasa de fermentación dependía de este tiempo, aumentando de 0,07 ± 0,01 g/L de etanol a partir del licor obtenido tras la hidrólisis, a 3,73 ± 0,16 g/L cuando el periodo de fermentación fue de 24 horas. Después de las 24 horas de fermentación disminuyó la cantidad de etanol. Estos resultados estaban de acuerdo con los de otros estudios de fermentación con *Pichia Stipitis*, como el de Kapoor *et al.* [27].

Por tanto, el periodo de fermentación óptimo de 24 horas fue el utilizado, obteniéndose tras la destilación 3,73 ± 0,16 g/L de etanol, con un 77,54 ± 4,47% de rendimiento de la fermentación.

## 2.3 Otros estudios

En la Tabla 2-5 se presentan varios experimentos realizados en los últimos años. En cada uno de estos experimentos se utilizan diferentes materias primas, métodos y condiciones para la producción de bioetanol, alcanzándose diferentes resultados en cada uno de ellos.

Materia prima	Pretratamiento	Hidrólisis	Fermentación	Resultado	Referencia
Residuos de papel de periódico y oficina	–	Enzimática con enzimas procedentes de <i>Trichoderma Reesei</i> y <i>Aspergillus Niger</i>	36 horas con <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> CTM-30101.	0,38 g/g de etanol	[13]
Residuos de papel	Mecánico y destintado	Ácida con ácido sulfúrico al 70,8% durante 3,6 horas	–	92,1% de conversión de glucosa	[28]
Residuos de papel de periódico	Ácida con ácido sulfúrico al 1,5% durante 45 minutos a 121 °C	Enzimática con <i>Cytophaga Huchnosonni</i>	6 días <i>Saccharomyces Cerevisiae</i>	6,9% (v/v) de etanol	[29]
Paja de arroz	Mecánico, triturado a trozos de 5mm	Ácida con ácido sulfúrico al 4,4% durante 1,5 horas a 170 °C con relación sólido/líquido 1:10	<i>Pichia Stipitis</i> NRRL Y-7124	6 g/L de etanol	[30]
Paja de arroz	Mecánico, triturado a trozos de 5mm	Ácida con ácido sulfúrico al 4,4% durante 1,5 horas a 170 °C con relación sólido/líquido 1:10	<i>Saccharomyces Cerevisiae</i> ATCC 26603	4 g/L de etanol	[30]
Paja de trigo	Triturado con cuchillo a 1mm, lavado con agua y secado	Ácida con ácido sulfúrico al 1,85% durante 18 horas a 90 °C con relación sólido/líquido 1:20	<i>Pichia Stipitis</i>	0,41 g/g de etanol	[30]
Bagazo	En ácido sulfúrico al 1% durante 24 horas a 60 °C	Enzimática durante 72 horas a 121 °C	<i>E. Coli</i> KO11	91,5% de conversión de glucosa y 3,15% (v/v) de etanol	[30]

**Tabla 2-5 Experimentos con distintos métodos y condiciones**

En los primeros tres experimentos se utilizan residuos de papel y en los demás se utilizan otras materias primas, todas ellas dentro de la biomasa celulósica. Entre los pretratamientos aplicados destaca el triturado en los casos en que se utiliza hidrólisis ácida, y la hidrólisis con ácidos diluidos en los casos en los que la posterior hidrólisis es enzimática. En todos los experimentos con hidrólisis ácida se utilizó ácido sulfúrico, y se puede observar que el rango de concentración del ácido es bastante amplio, así como el de los tiempos de hidrólisis y el de las temperaturas empleadas. En los casos con hidrólisis enzimática se utilizan diferentes enzimas para la conversión de la celulosa. Con respecto a la fermentación, se puede observar que los microorganismos más utilizados son la *Pichia Stipitis* y la *Saccharomyces Cerevisiae*

## 3 DESARROLLO DEL TFG

### 3.1 Proceso de obtención del bioetanol

En el proceso de obtención de bioetanol a partir de residuos de papel se distinguen varias etapas. Primero, se lleva a cabo una fase de preparación de la materia prima, consistente en triturar y cortar el papel de forma que quede en trozos más pequeños. Una vez acabada esta fase, se procede a realizar la hidrólisis ácida utilizando ácido sulfúrico diluido. Acabada la hidrólisis, se recupera el licor filtrando y centrifugando los restos de papel. Este licor se someterá a un proceso de fermentación, para lo cual es necesario preparar un medio inóculo y un concentrado de nutrientes, que serán añadidos al licor con el fin de crear un ambiente adecuado para que se produzca la fermentación. Ya producida la fermentación, se realiza la destilación y se mide la concentración de bioetanol resultante (Figura 3-1).

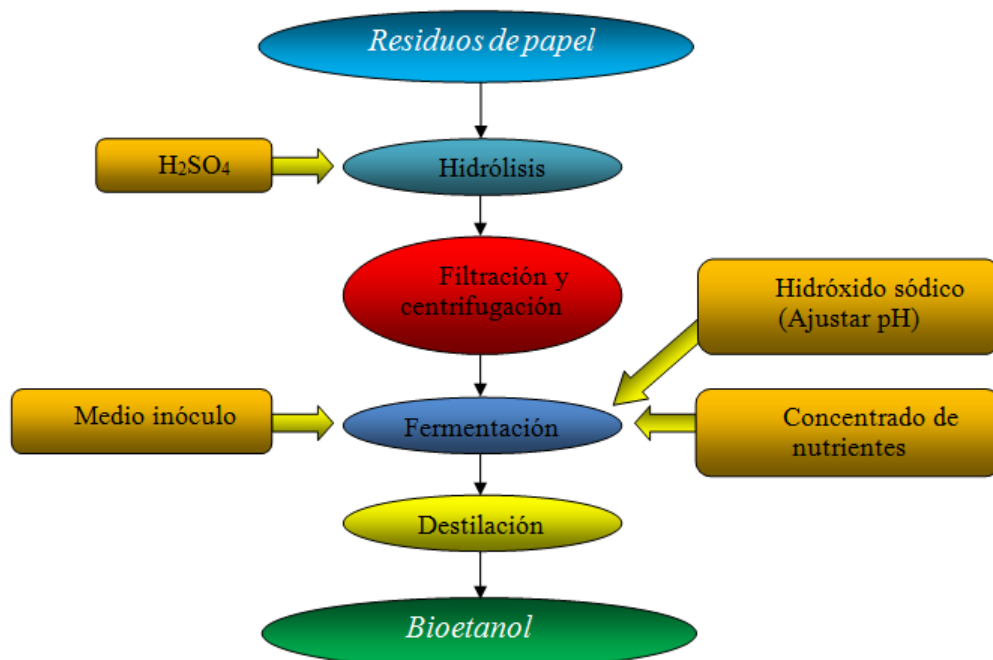


Figura 3-1 Proceso de obtención del bioetanol

La línea de investigación seguida en el presente trabajo se ha basado en buscar las condiciones más adecuadas para obtener una mayor concentración de bioetanol. Las condiciones básicas de las que se ha partido han sido: 30 minutos de hidrólisis, 200 mililitros de ácido sulfúrico al 5% de concentración,



utilizando papel con tinta. A partir de estas condiciones iniciales se han ido variando una a una, observando los resultados y tomando como fija la que presentó mejores resultados en cada etapa. Primero se varió el tiempo de hidrólisis (30, 58, 116 y 174 minutos), después el volumen de ácido sulfúrico (100, 200 y 300 mililitros), después la concentración del ácido utilizado (5% y 10%) y finalmente se realizó una última experiencia con papel sin tinta. Estas experiencias se realizaron con papel tintado y la última se llevó a cabo con folios en blanco (Figura 3-2).

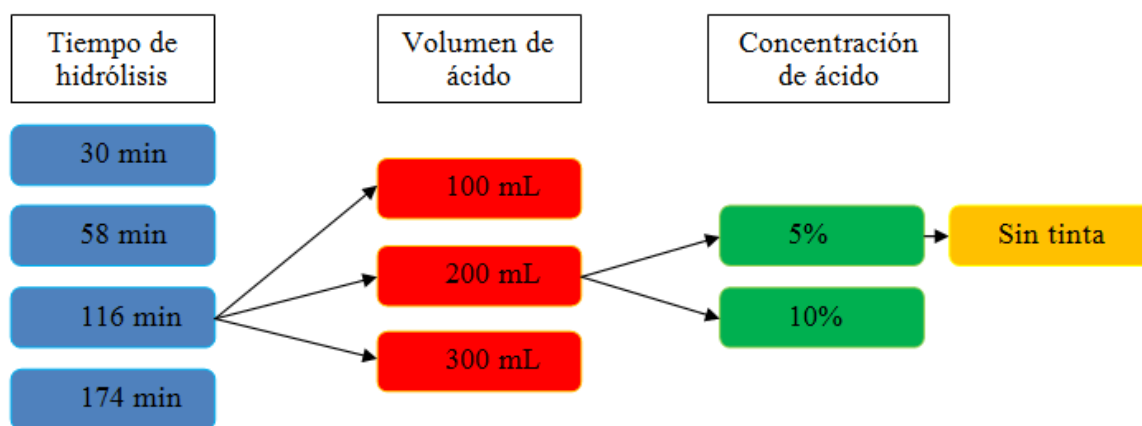


Figura 3-2 Línea de investigación seguida

En la Tabla 3-1 se muestran por orden los experimentos realizados en el presente trabajo de investigación, así como las condiciones empleadas en cada uno de ellos.

Experimento	Tiempo de hidrólisis (min)	Volumen de ácido (mL)	Concentración de ácido	Tinta
1	30	200	5%	SI
2	58	200	5%	SI
3	116	200	5%	SI
4	174	200	5%	SI
5	116	100	5%	SI
6	116	300	5%	SI
7	116	200	10%	SI
8	116	200	5%	NO

Tabla 3-1 Experimentos realizados

### 3.2 Preparación de la materia prima

La materia prima utilizada para la producción de bioetanol han sido residuos de papel de oficina, triturados en una trituradora de papel marca “Fellowes” modelo “S8-89Ci”, y posteriormente cortados en trozos más pequeños de forma manual, con unas tijeras. El tamaño final aproximado de los trozos de papel utilizados es de 0,5 centímetros a 1,5 centímetros.

Los residuos de papel utilizados contienen tinta de impresora y de bolígrafo. En la mayoría de los experimentos se utilizó el papel con tinta, pero también se analizó la influencia de esta realizando un experimento con folios en blanco.

Antes de cada experiencia se lleva a cabo la medición de la humedad de una muestra de papel, para lo que se utiliza un analizador de humedad marca “RADWAG” modelo “MA 110.R”, que permite pesa hasta 110 gramos con una precisión de 1 miligramo (Figura 3-3 Analizador de humedad "RADWAG MA 110.R"Figura 3-3). Se recomienda utilizar siempre muestras con masa superior a 1 gramo para obtener una precisión adecuada. Una vez calculado el porcentaje de humedad, se calcula la masa total necesaria para tener siempre la misma masa de sólido seco (18,68 gramos).





Figura 3-3 Analizador de humedad "RADWAG MA 110.R"

### 3.3 Proceso de hidrólisis

El proceso seleccionado es el de hidrólisis ácida. Mediante este proceso se convierten los polímeros de celulosa y de hemicelulosa del papel en glucosa.

Para realizar el proceso se utiliza una disolución de ácido sulfúrico al 5% y otra al 10% (únicamente en el experimento 7). Para conseguir 1000 mililitros de la disolución al 5% se añaden 49,53 mililitros de ácido en un matraz de 1000 mililitros y se enrasa con agua destilada. Para preparar la disolución al 10% se sigue el mismo procedimiento pero añadiendo 99,06 mililitros de ácido. La cantidad de ácido la calculamos teniendo en cuenta que se prepara a partir de un ácido con un 98% de concentración, con una densidad 1,03 g/mL.

Una vez preparada la disolución de ácido se procede a colocar el sólido en un matraz de 500 mililitros y se le añade la cantidad de la disolución de ácido sulfúrico adecuada (100, 200 o 300 mililitros, según las experiencias). Se tapa el matraz con un tapón de celulosa y se cubre con papel de aluminio. Finalmente, se introduce en el autoclave de esterilización a vapor a 121 °C durante el tiempo pertinente (30, 58, 116 o 174 minutos). El resultado será una mezcla del licor que contiene los azúcares y restos del sólido utilizado en forma más o menos pastosa dependiendo del tiempo de hidrólisis.

Terminada la esterilización, se procede a retirar el sólido mediante filtración a vacío y centrifugación. La centrifugadora utilizada es marca "SIGMA" modelo "2-7", y permite separar gran parte del líquido que contiene el sólido residual debido a su alta velocidad de rotación (Figura 3-4). En este caso se someterá el sólido a 4000 rpm durante 6 minutos.



Figura 3-4 Centrifugadora "SIGMA 2-7"

Mediante el filtrado a vacío se eliminan pequeñas partículas sólidas en suspensión (Figura 3-5).



**Figura 3-5 Unidad de filtrado al vacío**

Una vez realizado los procesos anteriores se debe medir el volumen total de licor obtenido y a partir de este volumen se calculan las cantidades de medio inóculo (1/10 parte del volumen de licor) y de concentrado de nutrientes (1/15 del volumen de licor obtenido) que se deberán añadir.

El licor obtenido mediante los procesos de filtración y centrifugación se pone en un matraz de 250 mililitros y se procede a ajustar su pH a 4,5-5,0 mediante la adición de hidróxido sódico 5 molar (NaOH 5M) (Figura 3-6). La comprobación del pH se hizo mediante papel indicador de pH (Figura 3-7). Para preparar 100 mililitros de disolución de hidróxido sódico 5 molar se deben diluir 20 gramos de hidróxido sódico en 50 mililitros de agua destilada con la ayuda del agitador magnético, y después se enrasa hasta 100 mililitros en un matraz.



**Figura 3-6 Hidróxido sódico**



**Figura 3-7 Papel indicador de pH**

Ya ajustado el pH, se añade el medio inóculo y el concentrado de nutrientes en las cantidades calculadas anteriormente. Al añadir estos compuestos, el licor está listo para proceder a su fermentación.

### **3.4 Preparación del medio óptimo para la fermentación**

El primer paso en el proceso de producción de bioetanol a partir de celulosa es preparar una serie de compuestos que nos permitirán, posteriormente al proceso de hidrólisis ácida, crear un medio idóneo para que se produzca la fermentación.

### 3.4.1 Preparación del medio inóculo

El medio inóculo (Figura 3-11) permitirá crear un ambiente apropiado para que ocurra la fermentación. Para su preparación se pesan 3 gramos de glucosa, 2 gramos de peptona y un gramo de extracto de levadura, y se disuelven en 50 mililitros de agua destilada. Para pesar las cantidades de compuesto citadas anteriormente se utilizará una balanza marca “BLAUSCAL” de la serie “AH” con un límite de medición de 600 gramos y una precisión de 0,01 gramos (Figura 3-8).



Figura 3-8 Balanza "BLAUSCAL AH 600"

Una vez preparada la disolución se procede a su correcto mezclado mediante un agitador magnético con placa térmica marca “BIPEE” modelo “SH-2” que permite agitar la disolución a distintas velocidades a la vez que aplicamos calor (Figura 3-9).



Figura 3-9 Agitador magnético "BIPEE SH-2"

Cuando la mezcla es homogénea, se enrasa a 100 mililitros en un matraz. A continuación, se coloca la disolución en un matraz de 250 mililitros, se tapa con un tapón de celulosa y recubre con papel de aluminio, y se esteriliza 15 minutos a 121 °C en un autoclave para esterilización a vapor marca “P SELECTA” modelo “MED 20” (Figura 3-10).



**Figura 3-10 Autoclave para esterilización a vapor " P SELECTA MED 20"**

Terminado el proceso de esterilización, una vez frío, se añaden 2 gramos de levadura fresca y se deja la disolución 24 horas en un agitador orbital termostataado, a 30 °C y 120 rpm. El agitador orbital utilizado es marca "OVAN" modelo "OL30-ME" y permite seleccionar distintas temperaturas y velocidades de giro (Figura 3-11).



**Figura 3-11 Agitador orbital "OVAN OL30-ME"**



**Figura 3-12 Medio inóculo**

### *3.4.2 Preparación del concentrado de nutrientes*

El concentrado de nutrientes (Figura 3-13) es el otro elemento fundamental para crear un medio óptimo para que se produzca la fermentación de forma correcta.

Para su preparación se pesan 15 gramos de peptona y 7,5 gramos de extracto de levadura, utilizando la misma balanza que se utilizó anteriormente, y se disuelven en 20 mililitros de agua destilada. Se utiliza el agitador magnético para homogeneizar la mezcla y se enrasa a 50 mililitros en un matraz aforado.

Una vez hecho esto, se coloca la disolución en un matraz Erlenmeyer de 250 mililitros. Se tapa el matraz con un tapón de celulosa y se recubre con papel de aluminio, para posteriormente esterilizarlo en el autoclave de esterilización a vapor a 121 °C durante 15 minutos.



Figura 3-13 Concentrado de nutrientes

### 3.5 Fermentación

Tras el proceso de fermentación se consigue como resultado una mezcla de bioetanol y agua. Para llevar a cabo el proceso se tapa el matraz con un tapón de goma con un airlock, que es un dispositivo que al llenarlo de agua permite la salida de los gases que produce la fermentación pero impide la entrada del aire exterior con el objeto de evitar la contaminación del licor por bacterias (Figura 3-14).

A continuación se introduce el matraz en el agitador orbital durante un periodo de 24 horas, configurándolo a 30 °C y 150 rpm. Una vez finalizado el proceso será necesario separar la mezcla de etanol y agua.



Figura 3-14 Airlock

### 3.6 Destilación

Mediante la destilación se aprovechan las diferentes temperaturas de ebullición del agua (100 °C) y del etanol (78 °C) para separar ambos compuestos.

Una vez terminada la fermentación, se procede a la destilación del compuesto resultante. Previamente, en caso de que sea necesario, se debe filtrar el compuesto. Este se traslada a un matraz de fondo redondo de 250 mililitros y se procede a la preparación del montaje del destilador. Para este montaje se necesita un condensador, un cabezal de destilación, una manta calefactora, un termómetro con un adaptador para colocarlo, un soporte de sujeción y una probeta de 10 o 25 mililitros para recuperar el líquido resultante. La manta calefactora utilizada es marca “NAHITA” modelo “655”, y permitirá alcanzar la temperatura adecuada para que se produzca la destilación (Figura 3-15).

Con el objetivo de analizar la posible influencia de este proceso en la calidad del bioetanol obtenido, en una de las muestras se llevó a cabo una segunda destilación, realizando de nuevo el mismo procedimiento.



Figura 3-15 Montaje para destilación

### 3.7 Caracterización del bioetanol

La caracterización de las muestras de bioetanol obtenidas se llevará a cabo mediante la medición de una serie de propiedades físicas.

#### 3.7.1 Concentración de etanol

Una vez finalizada la destilación, se mide el índice de refracción del compuesto resultante mediante un refractómetro, marca “PCE” modelo “ABBE-REF1” (Figura 3-16), y se determina la concentración de etanol mediante su comparación con una recta de calibrado.

Una recta de calibrado es una gráfica que expresa la relación entre concentración de etanol e índice de refracción de varias muestras, realizada experimentalmente mediante la medición de los índices de refracción de dichas muestras. Para realizarla, se parte de etanol al 96% y se realizan varias disoluciones con diferentes concentraciones de etanol conocidas.

Se mide el índice de refracción de cada una de las muestras y se realiza un gráfico que se ajusta por mínimos cuadrados a una recta. Mediante esta relación entre concentración e índice de refracción se calculará la concentración de etanol obtenido a partir de la medición de su índice de refracción.





**Figura 3-16 Refractómetro**

### 3.7.2 Densidad

La densidad se calculó a una temperatura del bioetanol de 15 °C. Para determinar la densidad de la muestra se utilizó un picnómetro de 10 mililitros de capacidad (Figura 3-17). Primero se pesó el picnómetro vacío y después se pesó con los 10 mililitros de bioetanol, de forma que se determinó la masa de los 10 mililitros de bioetanol. Conociendo masa y volumen, se calculó la densidad. Para pesar se utilizó la balanza del analizador de humedad, debido a su gran precisión. Finalmente, se comprobó que el valor obtenido se encontraba dentro del valor límite establecido en la norma ASTM 4806 [31].



**Figura 3-17 Picnómetro**

### 3.7.3 Turbidez y coloración

Con el objetivo de determinar la nitidez del bioetanol obtenido, se llevó a cabo una simple inspección visual, como se indica en la norma UNE-EN 15769 [32]. También se llevó a cabo la medición de la turbidez o grado de opacidad de la muestra de bioetanol y se comparó con la de una muestra de agua

destilada. Para realizar la medición se utilizó un turbidímetro marca “Butech” modelo “LW-TN3024 X5” (Figura 3-18).



Figura 3-18 Turbidímetro “Butech LW-TN3024 X5”

Para determinar la coloración, se compararon dos tubos de ensayo, uno con 10 mililitros de agua destilada y otro con 10 mililitros de bioetanol, primero sobre un fondo blanco y después sobre un fondo negro, y se inspeccionaron visualmente para interpretar los resultados, como se explica en la UNE-EN 15769 [32].

#### 3.7.4 Acidez

El índice de acidez se determinó según la norma UNE-EN 15491 [33]. Para ello se determinó la acidez como ácido acético mediante valoración con indicador de color. Primero se mezclaron 5 mililitros de bioetanol y 5 mililitros de agua destilada, y se añadieron 2 gotas de fenolftaleína. Esta mezcla se valoró con una disolución de hidróxido de potasio de concentración 0,01 moles por litro, hasta alcanzar el punto final neutro de la fenolftaleína. Para preparar la disolución de hidróxido de potasio se disolvieron 0,15 gramos de hidróxido de potasio en 50 mililitros de agua destilada y se enrasó con a 250 mililitros en un matraz.

Se calculó la acidez total como ácido acético ( $A_s$ ) de la muestra en % (m/m) con la siguiente fórmula:

$$A_s = \frac{VC \times 0,12}{\rho}$$

Siendo:

- V es el volumen en mililitros de disolución de hidróxido de potasio para neutralizar 5 mililitros de la muestra.
- C es la concentración (moles/L) de la disolución de hidróxido de potasio.
- $\rho$  es la densidad de la muestra a 15 °C (en g/L).



## 4 RESULTADOS

### 4.1 Recta de calibrado

Como se explica en el apartado 3.7.1, la recta de calibrado consiste en una gráfica que relaciona la concentración de etanol de una serie de muestras con sus respectivos índices de refracción, medidos con un refractómetro.

En el presente trabajo, se llevó a cabo la medición de doce muestras con concentraciones de etanol del 96%, 48%, 32%, 24%, 19,2%, 16%, 13,71%, 12%, 10,67%, 9,6%, 8,73% y 0% (agua destilada). La medición de las doce muestras se realizó dos veces, elaborando de nuevo las muestras antes de la segunda medición. Los resultados se muestran en la Tabla 4-1.

Concentración etanol (%)	n
96	1,35800
48	1,34500
32	1,34050
24	1,33800
19,2	1,33700
16	1,33600
13,71	1,33525
12	1,33500
10,67	1,33450
9,6	1,33450
8,73	1,33400
0	1,33150

**Tabla 4-1 Resultado de la medición de las muestras (media de las dos mediciones)**

Los valores obtenidos para cada una de las concentraciones se representaron y ajustaron a una línea recta, como se observa en la Figura 4-1. A partir de la ecuación de la recta obtenida se determinaron las concentraciones de etanol obtenidas en los ensayos realizados. La ecuación es la siguiente:

$$y = 0,0003x + 1,3316, R^2 = 0,9996$$

Se puede observar que la línea recta ajusta considerablemente bien los datos experimentales con un valor de  $R^2$  de 0,9996.

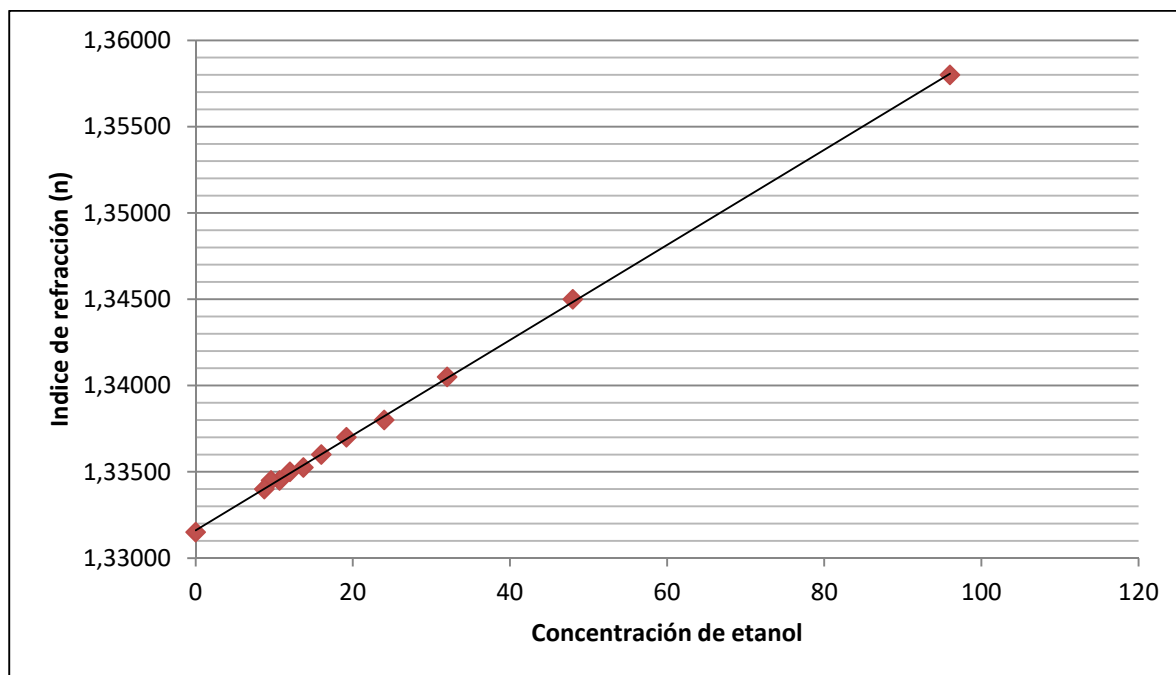


Figura 4-1 Recta de calibrado

## 4.2 Resultados obtenidos

### 4.2.1 Experimentos realizados

En la Tabla 4-2 se muestran las condiciones de todos los experimentos realizados, así como los resultados obtenidos en cada uno de ellos. El experimento número 3 fue redestilado (experimento 3b), de tal forma que los resultados mostrados son los obtenidos tras la redestilación en comparación con el que fue destilado una vez (experimento 3).

NºExp.	Cantidad sólido (g)	Hum. (%)	Volumen (mL) y % ácido	Tiempo hidrólisis (min)	Volumen licor (mL)	Cantidad de inóculo y concentrado (mL)	Tiempo ferment. (horas)	Volumen destilado (mL)	% etanol	Volumen etanol (mL)	mL etanol/ g sólido seco
1	20	6,66	200/5	30	136	13,6 /9,1	16	20	1,33	0,266	0,0142
2	20,02	6,71	200/5	58	118	11,8 /7,87	19	20	4,67	0,934	0,0500
3	19,81	5,72	200/5	116	126	12,6 /8,4	18	30	8,00	2,4	0,1285
3b	19,81	5,72	200/5	116	126	12,6 /8,4	18	20	9,67	1,934	0,1035
4	19,94	6,32	200/5	174	124	12,4 /8,27	16	20	4,67	0,934	0,0500
5	19,93	6,27	100/5	116	42	4,2 /2,8	16	9,2	3,00	0,276	0,0148
6	19,93	6,27	300/5	116	222	22,2 /14,8	16	20	1,33	0,266	0,0142
7	20,29	7,96	200/10	116	141	14,1 /9,4	16	20	4,67	0,934	0,0500
8	19,91	6,18	200/5	116	144	14,4 /9,6	20	20	8,00	1,600	0,0857

Tabla 4-2 Condiciones y resultados de los experimentos

#### 4.2.2 Análisis de las variables de la hidrólisis

Las variables de la hidrólisis a analizar en el presente trabajo fueron el tiempo de hidrólisis, el volumen de ácido, la concentración de ácido y la influencia de la tinta. También se analizó el resultado de la redestilación. A continuación se presentan los resultados obtenidos en el análisis de cada una de las variables estudiadas.

##### 4.2.2.1 Influencia del tiempo de hidrólisis

La primera variable analizada fue el tiempo de hidrólisis. Para su análisis se fijaron las demás variables, el volumen de ácido en 200 mililitros y la concentración en el 5%. En el experimento 1 se utilizó un tiempo de hidrólisis de 30 minutos, en el 2 un tiempo de 58 minutos, en el 3 un tiempo de 116 minutos y en el 4 un tiempo de 174 minutos. Los resultados se muestra en la Figura 4-2.

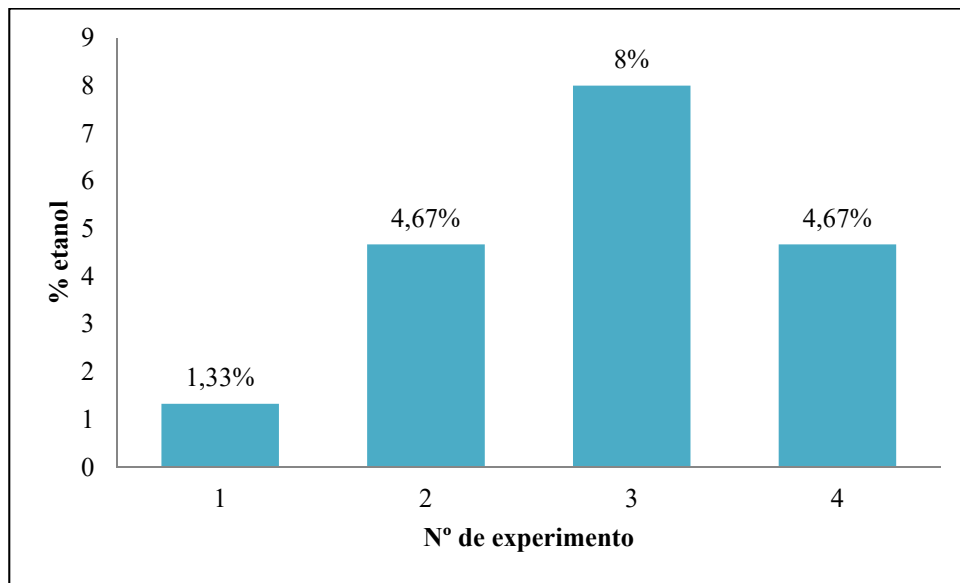


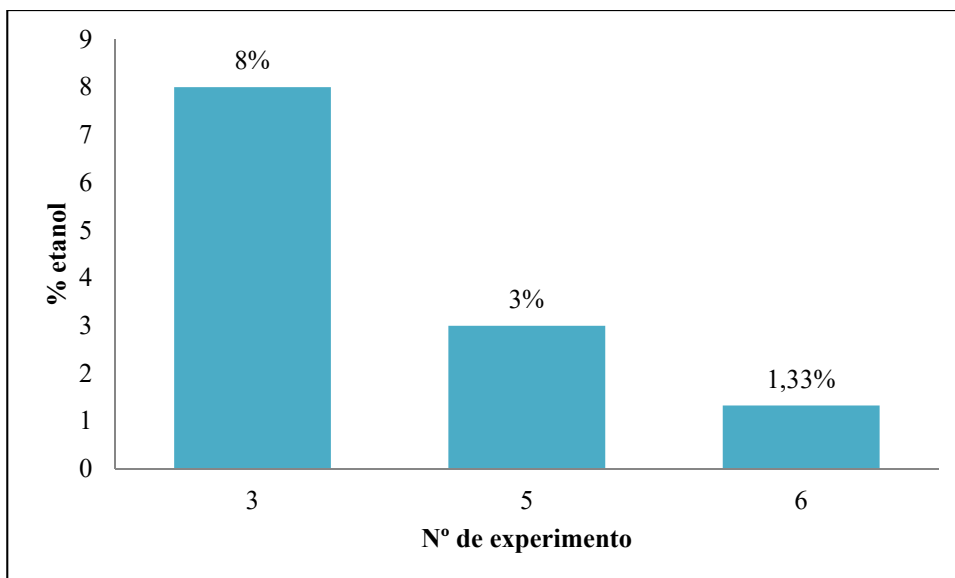
Figura 4-2 Concentración de etanol según tiempo de hidrólisis

En la Figura 4-2 se aprecia claramente que el experimento número 3 fue el que presentó mejores resultados, obteniéndose un 8,0% de etanol en la muestra, por lo que el tiempo de hidrólisis escogido como óptimo fue el de 116 minutos. Este resultado coincide con el estudio de Kumar *et al.* [9], en el que se determinó que el tiempo de dos horas de hidrólisis era el más adecuado (Tabla 2-3).

##### 4.2.2.2 Influencia del volumen de ácido

Una vez se concluyó que el tiempo de hidrólisis óptimo era el de 116 minutos se pasó a analizar la influencia del volumen de ácido sulfúrico utilizado para la hidrólisis, para lo que se realizaron experimentos con diferentes cantidades de ácido.

Dado que en los experimentos se utilizó un volumen de 200 mililitros, se decidió realizar una experiencia con menor volumen y otra con mayor volumen. Por tanto, en el experimento 5 se utilizaron 100 mililitros de ácido y en el 6 se utilizaron 300 mililitros. La concentración de ácido en ambos casos se mantuvo en el 5%.

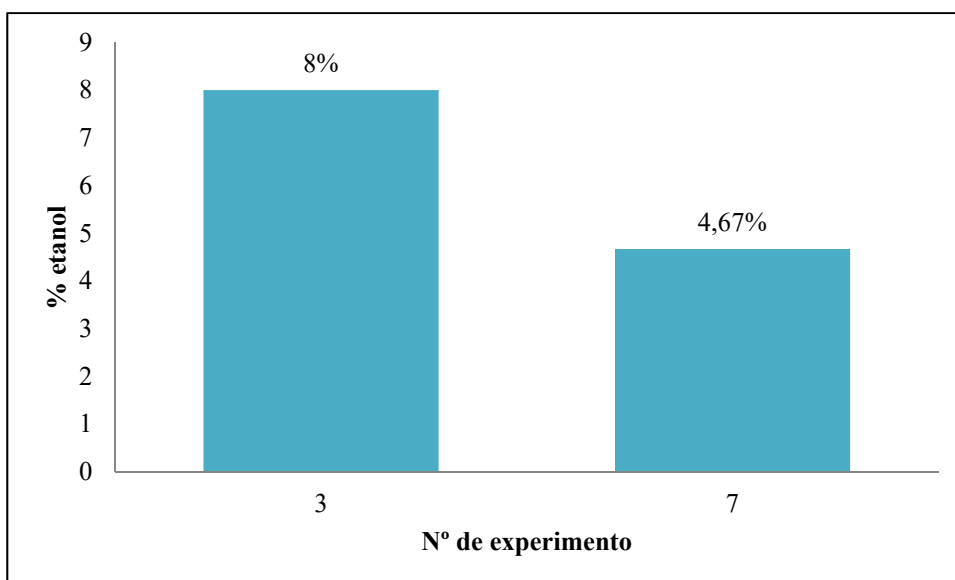


**Figura 4-3** Concentración de etanol según el volumen de ácido

En la Figura 4-3 se puede observar que el experimento 3, con 200 mililitros de ácido, presenta mejores resultados que los experimentos 5 (100 mililitros) y 6 (300 mililitros), en los que sólo se obtuvieron un 3% y 1,33% de pureza respectivamente. Se fijó el volumen de 200 mililitros de ácido como el más adecuado dentro de los estudiados. La utilización de este volumen de ácido supondría una relación sólido/líquido de 1:10 aproximadamente, que es la relación óptima que se obtiene en otros estudios como el de Kumar *et al.* [9].

#### 4.2.2.3 Influencia de la concentración del ácido

Habiendo analizado el tiempo de hidrólisis y el volumen de ácido se procedió a analizar la influencia de la concentración de ácido sulfúrico aumentándola al 10%, en vez de un 5%, como se había hecho hasta el momento. Este análisis se llevó a cabo en el experimento número 7. En la Figura 4-4, se muestran los resultados del experimento comparados con los del experimento 3.



**Figura 4-4** Concentración de etanol según la concentración de ácido

En la dicha figura se puede observar claramente que en el experimento 7 (concentración del 10%) se obtuvieron peores resultados que en el experimento 3 (concentración del 5%). De estos resultados se sacó que la concentración de ácido del 5% era más adecuada que la del 10%. En otros estudios como el de Waleed El-Zawawy *et al.* [34], se obtuvieron los mismos resultados.

#### 4.2.2.4 Influencia de la tinta

En estudios como el de Rosa María Moller [35] se indica que la tinta podría tener efectos en la reacción de hidrólisis. Por tanto, se evaluó el efecto de la tinta realizando un experimento con folios de iguales características, pero en blanco, sin tinta (experimento 8).

Los resultados obtenidos en dicho experimento fueron comparados con el experimento 3, cuyas condiciones de operación eran las mismas que el 8 (200 mL de ácido al 5% durante 116 minutos).

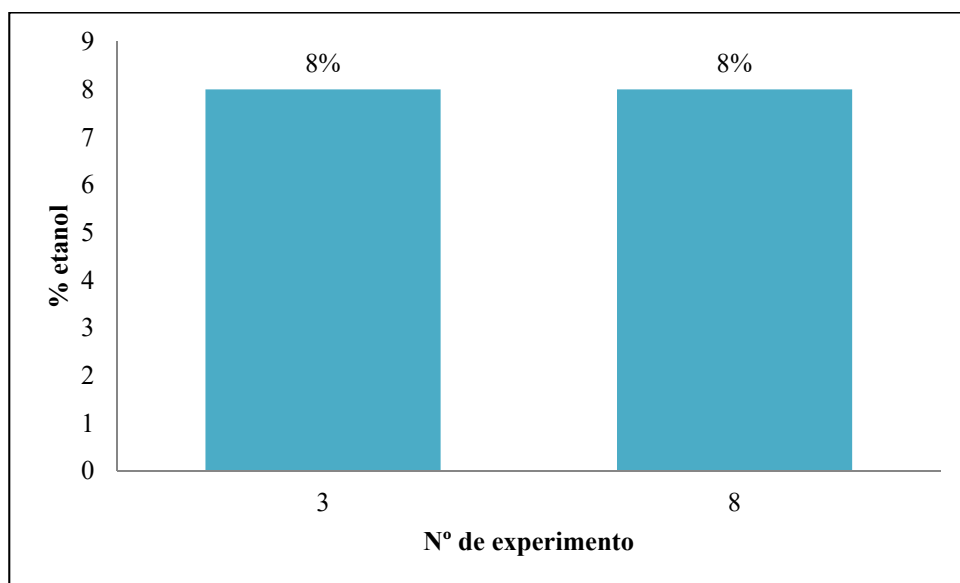


Figura 4-5 Concentración de etanol según la tinta

En la Figura 4-5 se presentan los resultados del experimento 3 y del experimento 8. Ambos experimentos se realizaron en las mismas condiciones de hidrólisis, la única diferencia fue el papel, con tinta en el 3 y folios en blanco en el 8. En ambos se obtuvo un 8% de pureza.

De esto se concluyó que la influencia de la tinta es despreciable. Este resultado coincide con el de otros estudios como el de Chen *et al.* [36].

#### 4.2.2.5 Resultado de la redestilación

Con el fin de mejorar la calidad del bioetanol obtenido, se procedió a redestilar la muestra con mejores resultados (experimento 3). Los resultados de ambas experiencias se muestran en la Figura 4-6. En ella, se observa un aumento de la concentración de etanol después de la redestilación, pasando del 8% (experimento 3) al 9,67% (experimento 3b).

De esto se concluye que la redestilación es un proceso que influye en la calidad del bioetanol obtenido, ya que se consigue aumentar la pureza de bioetanol.

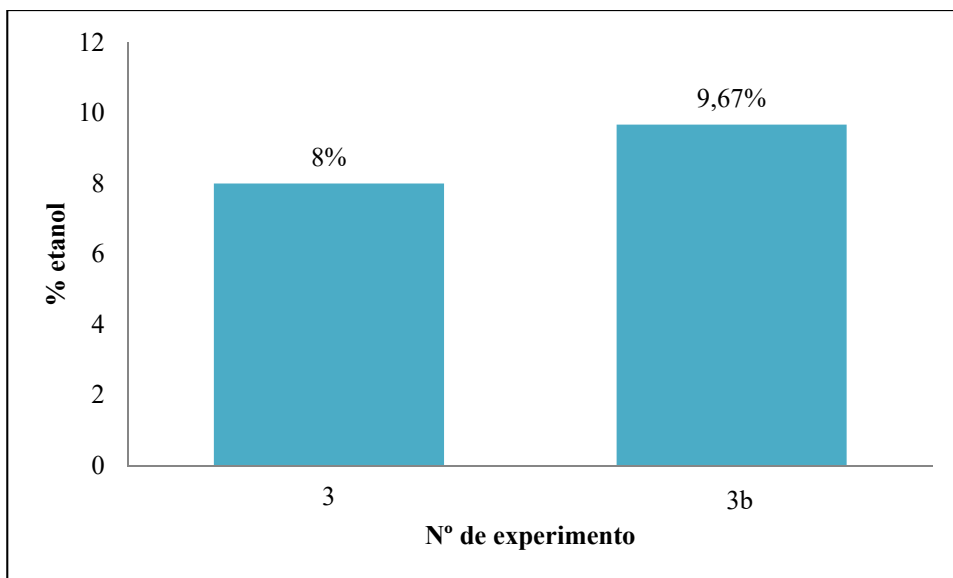


Figura 4-6 Concentración de etanol antes y después de la redestilación

### 4.2.3 Condiciones óptimas

Tras realizar el análisis de todos los resultados obtenidos en función de las diferentes variables de la hidrólisis estudiadas, el experimento número 3b fue el que presentó mejores resultados. Por tanto, las condiciones en las que se obtuvieron mejores resultados fueron un tiempo de hidrólisis de 116 minutos, un volumen de ácido sulfúrico de 200 mililitros y una concentración de ácido del 5%.

En la primera destilación se obtuvieron 30 mililitros de muestra con una concentración del 8% de etanol. La muestra fue redestilada y se obtuvieron 20 mililitros con una concentración de etanol del 9,67%, por lo que se obtuvieron 1,934 mililitros de bioetanol, lo que supone una cantidad de bioetanol de 0,1035 mililitros de etanol por gramo de sólido seco. Este bioetanol fue analizado para la comprobación del cumplimiento de los requisitos para utilizarse como componente de mezclas para gasolina.

## 4.3 Análisis del bioetanol como componente de mezclas de gasolina

En la norma UNE-EN 15376 [37], se establecen los requisitos que debe cumplir el bioetanol para ser utilizado como componente de mezclas de gasolina. La muestra obtenida en el experimento número 3b fue analizada para la comprobación del cumplimiento de algunos de estos requisitos. Se calculó la densidad, la turbidez y coloración, y la acidez total, como se describe en el apartado 3.7.

### 4.3.1 Densidad

Como se explica en el apartado 3.7.2, se calculó la densidad a 15 °C con un picnómetro de 10 mililitros. Se pesaron los 10 mililitros de etanol, resultando una masa de 9,806 gramos. Dividiendo masa entre volumen resultó una densidad de 0,9806 g/mL. Este valor es muy cercano al valor de la densidad del agua, debido a que la muestra era en su mayoría agua (sólo contenía un 9,67% de etanol). El valor límite para la densidad establecido en la ASTM 4806 [31] es de 0,99 g/mL, por lo que la muestra cumple este requisito.

### 4.3.2 Turbidez y coloración

Se llevó a cabo la inspección visual de la turbidez y coloración según lo establecido en la norma UNE-EN 15769 [32]. Los requisitos marcados en la norma UNE-EN 15376 [37] establecen que el bioetanol debe ser nítido e incoloro.

En la Figura 4-7 y en la Figura 4-8 se puede observar que el bioetanol obtenido es nítido y prácticamente incoloro, cumpliendo así las especificaciones establecidas por la norma.

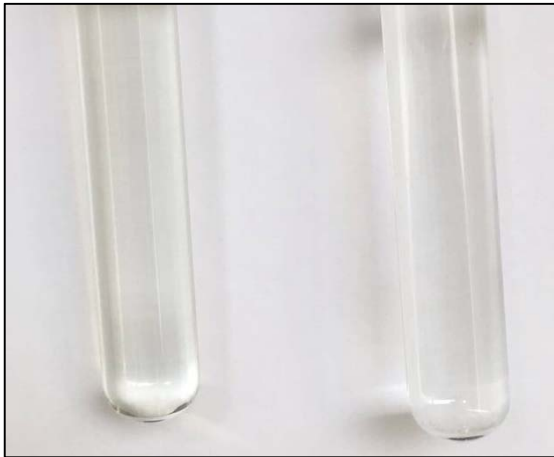


Figura 4-7 Comparación de turbidez y coloración: bioetanol (izq.) y agua (dcha.) fondo blanco



Figura 4-8 Comparación de turbidez y coloración: bioetanol (izq.) y agua (dcha.) fondo negro

Aunque la norma únicamente recoge el método visual, para la comprobación de la turbidez también se analizó la muestra con un turbidímetro, como se muestra en el apartado 3.7.3. El resultado de la medición fue de 8,41 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez), frente a las 1,49 NTU medidas en la muestra de agua destilada.

### 4.3.3 Acidez

Una elevada acidez del etanol aumenta considerablemente el riesgo de corrosión, es por esto que es una característica que debe ser controlada para asegurarse de que no sobrepasa un límite, establecido en la norma UNE-EN 15376 [37]. El método para calcular la acidez total se describió en el apartado 3.7.4. La ecuación utilizada fue la que se describió en dicho apartado:

$$A_s = \frac{VC \times 0,12}{\rho}$$

Donde C tomó el valor de 0,01 moles por litro (concentración de la disolución de hidróxido de potasio), V tomó el valor de 0,76 mL (volumen de hidróxido de potasio utilizado en la valoración) y  $\rho$  tomó el valor de 0,9806 g/mL (densidad de la muestra a 15 °C). El resultado fue de 0,00093% de ácido acético en la muestra. La norma UNE-EN 15376 [37] establece como máximo un 0,007% de ácido acético, por lo que se cumple este requisito.

## 5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

### 5.1 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten concluir que es viable la obtención de bioetanol a partir de residuos de papel de oficina. Se ha analizado la influencia de las siguientes variables del proceso de hidrólisis: tiempo, volumen y concentración de ácido. En función de los resultados obtenidos se establece que las mejores condiciones son un tiempo de hidrólisis de 116 minutos a 121 °C, un volumen de 200 mililitros de ácido (lo que supuso una relación sólido/líquido de 1:10) y una concentración de ácido del 5%. También se ha llevado a cabo un análisis de la influencia de la tinta, observando que no influye en el proceso. Por otra parte, se analizó la influencia del proceso de redestilación para la muestra con mayor concentración de etanol, observándose un aumento en la concentración de etanol. Finalmente, se procedió a analizar algunas características del bioetanol obtenido para comprobar que cumplían los requisitos para ser utilizado como componente de mezcla en combustibles. También se observó que la muestra cumplía los requisitos establecidos para la nitidez y coloración. En cuanto a la acidez y densidad, sus valores se encuentran dentro de los límites establecidos por la norma.

### 5.2 Líneas futuras

Para continuar con la optimización del proceso, se proponen una serie de líneas de investigación futuras que se describen a continuación.

#### 5.2.1 *Materia prima*

En cuanto a la materia prima, se proponen las siguientes líneas futuras:

- Llevar a cabo experimentos con la misma proporción sólido/líquido (1:10) pero a mayor escala, es decir, utilizando cantidades mayores, de forma que se evalúe la obtención de cantidades más importantes de bioetanol, empleando las mismas condiciones que se plantean en este trabajo.
- Realizar el estudio con otros tipos de papel con diferentes características, como puede ser el papel de periódico, de forma que se contrasten los resultados y se determine que residuo de papel es que proporciona mayores rendimientos.
- Estudiar en profundidad la influencia de la tinta en el proceso, ya que, aunque en este trabajo queda reflejado que la tinta no tiene efectos en el resultado obtenido, diversos autores sostienen que sí podría tener efectos negativos (apartado 4.2.2.4).



### *5.2.2 Hidrólisis*

En cuanto a la hidrólisis:

- Estudiar el proceso utilizando otros ácidos, como puede ser el ácido clorhídrico.
- Analizar la influencia de la temperatura en la hidrólisis, ya que en este caso se mantiene siempre en 121 °C.
- A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, seguir la línea de investigación empleada con el objeto de seguir optimizando las condiciones de hidrólisis.
- Saliendo de la hidrólisis ácida, llevar a cabo experimentos con hidrólisis enzimática para comparar resultados.

### *5.2.3 Fermentación*

En lo referente a la fermentación:

- Estudiar la variación de las condiciones de fermentación: Otros microorganismos, variar las cantidades de inóculo y concentrado de nutrientes, variar las condiciones de incubación (temperatura y velocidad de giro) y variar los tiempos de fermentación.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Demirbas, *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*, Springer, 2008.
- [2] NOAA, «Climate.gov,» 20 Mayo 2016. [En línea]. Available: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>. [Último acceso: Febrero 2017].
- [3] Instituto para la diversificación y ahorro de la energía, «IDAE,» [En línea]. Available: <http://www.idae.es/>. [Último acceso: Febrero 2017].
- [4] G. Walker, *Bioethanol: Science and technology of fuel alcohol*, Ventus Publishing, 2010.
- [5] M. Barroso, «Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorefinería,» Madrid, 2010.
- [6] P. Bajpai, *Advances in bioethanol*, Pira International Ltd, 2007.
- [7] A.Sánchez, A.Gutiérrez, J.Muñoz y C.Rivera, «Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos,» *Tumbaga*, vol. 1, nº 5, pp. 61-91, 2010.
- [8] C.Castro, L.Beltrán y J.Ortiz, «Producción de biodiésel y bioetanol: ¿Una alternativa sustentable a la crisis energética?,» *Ra Ximhai*, vol. 8, nº 3, pp. 93-100, Septiembre-Diciembre 2012.
- [9] A.Kumar, P.Gupta, N.Garga y S.Naithani, «Bioethanol production from waste paper acid pretreated hydrolyzate with xylose,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 88, nº 3, pp. 825-829, Abril 2012.
- [10] «Energías renovables,» [En línea]. Available: <http://www.energiasrenovablesinfo.com/biomasa/tipos-biocombustibles/>. [Último acceso: Febrero 2017].
- [11] M.Maluenda, «Perspectivas del bioetanol en la UE hasta el 2020».
- [12] C.Burgess, «The John A. Dutton e-Education Institute,» The Pennsylvania State University, 2016. [En línea]. Available: <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/646>. [Último acceso: Febrero 2017].

- [13] M.Guerfali, A.Saidi, A.Gargouri y H.Belghith, «Enhanced enzymatic hydrolysis of waste paper for ethanol production using separate saccharification and fermentation,» *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 175, pp. 25-42, Septiembre 2014.
- [14] M.Galbe y G.Zacchi, «A review of the production of ethanol from softwood,» *Applied microbiology and biotechnology*, vol. 59, n° 6, pp. 618-628, Septiembre 2002.
- [15] M.Taherzadeh, «Ethanol From Lignocellulose: Physiological Effects of Inhibitors and Fermentation Strategies,» Gotemburgo, 1999.
- [16] J.Sheehan y M.Himmel, «Outlook for bioethanol production from lignocellulosic feedstocks: Technology hurdles,» *Agro Food Industry Hi-Tech*, vol. 12, n° 5, pp. 54-57, 2001.
- [17] M.Linde, M.Galbe y G.Zacchi, «Simultaneous saccharification and fermentation of steam-pretreated barley straw at low enzyme loadings and low yeast concentration,» *Enzyme and Microbial Technology*, pp. 1100-1107, 3 Abril 2007.
- [18] M.Taherzadeh y K.Karimi, «Enzyme based ethanol,» *BioResources*, vol. 2, n° 4, pp. 707-738, 2007.
- [19] M.Taherzadeh y K.Karimi, «Bioethanol review,» *BioResources*, vol. 2, n° 3, pp. 472-499, 2007.
- [20] E.Sherrard y F.Kressman, «Review of Processes in the United States Prior to World War II,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 37, n° 1, pp. 5-8, Enero 1945.
- [21] J.Jones y K.Semrau, «Wood hydrolysis for ethanol production - Previous experience and the economics of selected processes,» *Biomass*, vol. 5, n° 2, pp. 79-165, 1984.
- [22] C.Wyman, «Handbook on bioethanol: Production and utilization,» Washington DC, 1996.
- [23] J. Groenestijn, O.Hazewinkel y R.Bakker, «Pretreatment of lignocellulose with biological acid recycling (Biosulfurol process),» *Zuckerindustrie*, vol. 131, n° 9, pp. 639-641, 2006.
- [24] N.Qureshi y G.Manderson, «Bioconversion of renewable resources into ethanol: An economic evaluation of selected hydrolysis, fermentation, and membrane technologies,» *Energy Sources*, vol. 17, n° 2, pp. 241-265, 1995.
- [25] M.Taherzadeh, R.Eklund, L.Gustavsson, C.Niklasson y G.Lidén, «Characterization and fermentation of dilute-acid hydrolyzates from wood,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 36, n° 11, pp. 4659-4665, 1997.
- [26] T.Jeffries, «Engineering yeasts for xylose metabolism,» *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 17, n° 3, pp. 320-326, 2006.
- [27] M.Kapoor, L.Nair y R.Kuhad, «Cost-effective xylanase production from free and immobilized *Bacillus pumilus* strain MK001 and its application in saccharification of *Prosopis juliflora*,» *Biochemical Engineering Journal*, vol. 38, pp. 88-97, 2008.
- [28] J.Young, M.Suk y J.Kyung, «Optimization of Concentrated Acid Hydrolysis of Waste Paper Using Response Surface Methodology,» *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, vol. 41, n° 2, pp. 87-89, Marzo 2013.
- [29] S.Byagdi y P.Kalburgi, «Production of Bioethanol from Waste Newspaper,» *Procedia Environmental Sciences*, vol. 35, pp. 555-562, 2016.

- [30] B.Mohanty y I.Abdullahi, «Bioethanol Production from Lignocellulosic Waste,» *Biosciences Biotechnology Research Asia*, vol. 13, nº 2, pp. 1153-1161, Junio 2016.
- [31] *ASTM 4806. Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark Ignition Engine Fuel*, 2016.
- [32] AENOR, *UNE-EN 15769. Etanol como componente en la formulación de gasolinas. Determinación del aspecto. Método visual*, Madrid, 2009.
- [33] AENOR, *UNE-EN 15491. Etanol como componente en la formulación de gasolinas. Determinación de la acidez total. Método de valoración con indicador de color*, Madrid, 2008.
- [34] W.El-Zawawy, M.Ibrahim, Y.Abdel-Fattah, N.Soliman y M.Mahmoud, «Acid and enzyme hydrolysis to convert pretreated lignocellulosic materials into glucose for ethanol production,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 84, pp. 865-871, 2011.
- [35] R.Moller, *Brief on biomass and cellulosic ethanol*, Sacramento, California: California Research Bureau, 2005.
- [36] H.Chen, Q.Han, R.Venditti y H.Jameel, «Bioethanol from newspaper,» *BioResources*, vol. 10, nº 3, pp. 4077-4098, 2015.
- [37] AENOR, *UNE-EN 15376. Combustibles para automoción. Etanol como componente de mezclas para gasolina. Requisitos y métodos de ensayo*, Madrid, 2015.