

APROVECHAMIENTO DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA, ALGUNAS EXPERIENCIAS DE INVESTIGACIÓN EN COLOMBIA

Yineth Piñeros-Castro
Editora Académica



UTADEO

UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO

APROVECHAMIENTO DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA, ALGUNAS EXPERIENCIAS DE INVESTIGACIÓN EN COLOMBIA

Yineth Piñeros-Castro

Ing. Química, M.Sc. y Ph.D. en Ingeniería Química

Profesora Titular Programa Ingeniería Química

Editora Académica



.....

Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia / Yineth Piñeros Castro coordinadora académica. – Bogotá : UTadeo, 2014.
328 p. ; 24 cm.

ISBN: 978-958-725-152-4

1. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA. 2. ENERGÍA BIOMÁSICA. I. Piñeros Castro, Yineth.

CDD662.88"A654"

Fundación Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano

Carrera 4 N° 22-61 - pbx: 242 7030 - www.utadeo.edu.co

Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia

ISBN: 978-958-725-152-4

Primera edición: 2014

Rectora: Cecilia María Vélez White

Vicerrectora Académica: Margarita María Peña Borrero

Decano Facultad Ciencias Naturales e Ingeniería: Isaac Dyer Rezonzew

Director de Investigación, Creación y Extensión: Leonardo Pineda Serna

Editor en jefe: Jaime Melo Castiblanco

Coordinación editorial y revisión de textos: Henry Colmenares Melgarejo

Diseño de portada: Francisco Jiménez

Fotografía de portada: Carlos Martínez Peláez

Diagramación: Oscar Rodríguez y Francisco Jiménez

Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio sin autorización escrita de la Universidad.

Impreso en Colombia – Printed in Colombia

Tabla de Contenido

BIOMASA LIGNOCELULÓSICA EN COLOMBIA, PRETRATAMIENTOS Y PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO 7

Ángela Adriana Ruiz-Colorado A., Juan Carlos Quintana, Jairo Niño, Natalia Cano, Ana Cristina Gómez, Sandra Daza, Andrés Felipe Sierra y John Fernando Correa

DIGESTIÓN ANAEROBIA DE UNA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA EN COLOMBIA: BAGAZO DE FIQUE COMO CASO DE ESTUDIO 57

Liliana Castro, Carolina Guzmán y Humberto Escalante

BIODEGRADACIÓN DE RESIDUOS DE PALMA DE ACEITE POR HONGOS DE LA PODREDUMBRE BLANCA PREVIO A LA PRODUCCIÓN DE AZÚCARES FERMENTABLES..... 93

Yineth Piñeros-Castro y Mario Enrique Velásquez Lozano

ESTUDIOS DE BIOPROSPECCIÓN DE CELULASAS EN AMBIENTES EXTREMOS COLOMBIANOS..... 117

Diana Catalina Ardila Montoya, Laura Marcela Palma Medina, Luis Miguel Medina Solano, María Mercedes Zambrano, Silvia Restrepo y Andrés Fernando González Barrios

PRODUCCIÓN DE *Pleurotus ostreatus* SOBRE RESIDUOS DE PALMA DE ACEITE SUPLEMENTADOS CON BAGAZO DE CAÑA Y SALVADO DE TRIGO..... 145

Andres Córdoba M y Yineth Piñeros-Castro

PRODUCCIÓN DE XILOSA A PARTIR DE FIBRA PENSADA DE PALMA DE ACEITE MEDIANTE PRETRATAMIENTO CON AGUA CALIENTE 161

Lilia Carolina Rojas Pérez, Yineth Piñeros-Castro y Mario Enrique Velásquez Lozano



OBTENCIÓN BIOTECNOLÓGICA DE XILITOL A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ	179
Marcela Villalba, Mario Arias y Guillermo Arrázola	
CONVERSIÓN DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE VÁSTAGO DE PLÁTANO Y BAGAZO DE CAÑA PANELERA EN BIOETANOL	215
Darwin Carranza-Saavedra, Daniel José Bernier Oviedo, Natalia Andrea Salazar Camacho, John Anderson Rincón Moreno, Jorge Andrés Alvarado Núñez, Claudia Patricia Valenzuela Real, José Fernando Solanilla Duque y José Aldemar Muñoz Hernández	
ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE EN LÍQUIDOS PROCEDENTES DE PRETRATAMIENTOS CON AGUA CALIENTE REALIZADOS SOBRE CASCARILLA DE ARROZ.....	237
Yineth Piñeros-Castro y Angela María Otálvaro	
PROCESOS CATALÍTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE FURFURAL A PARTIR DE BIOMASA.....	255
Ana María Campos Rosario	
UTILIZACIÓN DEL VÁSTAGO DE BANANO Y TUSA DE PALMA AFRICANA PARA LA OBTENCIÓN DE TABLEROS DE FIBRAS SIN ADITIVOS.....	277
Germán Quintana, Elizabeth Henao, Jorge Velásquez y B.O. Ogunsile	
LA LIGNINA DE BAGAZO DE CAÑA COMO ADSORBENTE NATURAL Y PRECURSOR DE CARBÓN ACTIVADO PARA LA REMOCIÓN DE Cd (II) y Ni (II).....	299
Germán Quintana, Jorge Velásquez y Andrea Mancera	

Prólogo

Desde hace unas décadas existen algunas señales que amenazan el actual modelo económico basado en la petroquímica. El aumento de la demanda desde economías emergentes, la incertidumbre en el precio y suministro y el interés político y social por la reducción de las emisiones de gases procedentes de combustibles fósiles están impulsando la necesidad de reducir la dependencia de las materias primas petroquímicas. Por ello es necesario el desarrollo de nuevas energías alternativas y nuevas materias primas renovables que reduzcan las emisiones de gases con efecto invernadero a la vez que permitan el desarrollo de una industria química alternativa a la del petróleo.

A pesar del enorme potencial que ofrece la biomasa para la obtención no sólo de combustibles y energía sino de otros materiales o productos no alimentarios, su aprovechamiento integral es un concepto relativamente reciente. EE. UU., la Unión Europea y Canadá, mantienen una política, considerada como estratégica, de desarrollo de una economía basada en biomasa centrada en tres pilares: producción de energía, producción de biocombustibles y producción de productos químicos. Esta política tiene como objetivo principal desarrollar tecnologías relacionadas con las biorrefinerías para que sean técnica y económicamente competitivas, de manera que los procesos que la integran puedan transferirse a las industria de los sectores del transporte, de la energía y de la química.

Colombia ha comenzado a considerar la biomasa como una materia prima idónea para la producción de energía y productos químicos, dado su carácter renovable y su amplia distribución. Asociado a este interés, existen numerosos y prestigiosos grupos de investigación colombianos trabajando el área del aprovechamiento y revalorización de la biomasa con el objetivo de contribuir al desarrollo futuro de las biorrefinerías. Pero para que se establezca este nuevo modelo económico basado en la bioeconomía, es vital el desarrollo de procesos de tecnologías de conversión de la biomasa más eficientes y económicas, haciendo a los bioproductos más competitivos frente a sus homólogos petroquímicos.

.....

Este libro, recopila importantes investigaciones que se han realizado en Colombia en los últimos años en el desarrollo de procesos y tecnologías para transformar la biomasa en energía, combustibles, materiales y productos químicos que sean técnica y económicamente competitivos de manera que los procesos puedan transferirse a la industria.

El desarrollo de esta nueva bioeconomía en Colombia contribuirá a conservar el medio ambiente y a aumentar la competitividad. Su nombre puede ser nuevo, pero los sectores económicos implicados no los son. Los nuevos desarrollos en áreas tan importantes como la agricultura, la industria química, la energía y los combustibles, deberían conducir al desarrollo de un mercado nuevo e innovador de procesos y productos “verdes” que creará nuevos empleos y aumentarán la competitividad.

Confío en que este libro pueda servir para alinear las actividades de investigación individuales y establecer un marco de programación común que permita fomentar las capacidades de investigación en Colombia y crear una masa crítica suficiente para abordar los retos que supone caminar hacia una economía más innovadora y con bajas emisiones. Esta nueva economía debe conciliar las demandas de gestión sostenible de la agricultura, la seguridad alimentaria y la utilización de los recursos biológicos renovables para fines industriales, garantizando al mismo tiempo la biodiversidad y la protección del medio ambiente.

Dra. Mercedes Ballesteros P.

Doctora en Ciencias Biológicas por la Universidad Autónoma de Madrid en 1988 y máster en Biotecnología por la Universidad Complutense de Madrid. Jefe de la Unidad Mixta de Investigación en Procesos Biotecnológicos para la producción de Energía del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Energía (IMDEA Energía) desde abril de 2011 y jefe de la Unidad de Biocarburantes del Centro de Investigaciones Energéticas Medio Ambientales y Tecnológicas CIEMAT en España.

BIOMASA LIGNOCELULÓSICA EN COLOMBIA, PRETRATAMIENTOS Y PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO

Adriana Ruiz-Colorado*, Juan Carlos Quintana, Jairo Niño, Natalia Cano,
Ana Cristina Gómez, Sandra Daza, Andrés Felipe Sierra y John Fernando Correa

Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Facultad de Minas.
Carrera 80 N° 65-223 Bloque M3 oficina 109-6. Teléfono 5744255311 Fax:
5742341002. *aaruz@unal.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Colombia es un país con alto potencial para el uso de biomasa en la generación de productos de valor agregado, debido a la cantidad de residuos que se generan, como consecuencia de una variada actividad agrícola. En este capítulo se presenta información de las biomásas asociadas a desechos agroindustriales para la producción de biocombustibles y productos de valor agregado. Se destacan las biomásas lignocelulósicas; y herbáceas y leñosas como fuentes de materias primas con ventajas respecto a residuos agroindustriales.

Dado que los materiales lignocelulósicos están conformados principalmente por una matriz de celulosa, hemicelulosa y lignina, se recopila el estado del arte de las opciones de pretratamiento para estos materiales, seguidamente, se describe la hidrólisis ácida y enzimática, los cuales son procesos que permiten obtener compuestos de bajo peso molecular, que pueden ser productos intermedios para procesos posteriores o como producto final.

Finalmente, se destaca el concepto de biorrefinerías, el cual ha ampliado el uso de la biomasa lignocelulósica destinada principalmente a la producción de etanol y a otras alternativas como el uso de las levaduras para alimentación animal y la producción de 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) y sus derivados, como productos de valor agregado que pueden obtenerse de residuos lignocelulósicos.

2. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

La biomasa lignocelulósica es una importante fuente de energía renovable con potencial en la producción de biocombustibles, cogeneración de energía eléctrica y generación de compuestos químicos, algunos de estos energéticos, entre otras aplicaciones.

En la tabla 1 se presentan las fracciones promedio de los compuestos más representativos por su disponibilidad en biomásas lignocelulósicas: celulosa, hemicelulosa y lignina, para diferentes tipos de biomásas. Dentro de la fracción restante se pueden presentar carbohidratos no estructurales, entre ellos almidón.

Tabla 1. Fracción promedio de biomasa lignocelulósica (Kaylen, 2000).

Materia prima	Fracción de celulosa	Fracción de hemicelulosa	Fracción de lignina
Cultivos energéticos	0,366	0,161	0,219
Residuos de cosecha	0,380	0,320	0,170
Biomasa leñosa	0,437	0,283	0,243

Desde la entrada en vigencia de los biocombustibles con base en el uso de cultivos, se ha generado una discusión alrededor de su efecto sobre el incremento en los precios de los alimentos en el mundo, su presión ecológica en bosques y recursos hídricos y de perturbación social en diferentes países. Teniendo en cuenta su origen residual se considera que la biomasa lignocelulósica no compete con los cultivos alimentarios y por ende pueda ser revaluado su impacto dentro de la discusión actual asociada a los biocombustibles.

En la tabla 2 se presenta la composición química de algunos de los materiales lignocelulósicos residuales presentes en el territorio nacional, El reto consiste en elegir y desarrollar las estrategias de pretratamiento y selección del tratamiento que permita hacer un aprovechamiento eficiente de las diferentes fracciones del material, considerando la variabilidad en composición de las materias primas disponibles.

Tabla 2. Composición de materias primas colombianas (% p/p).

Material	% Celulosa	% Hemicelulosa	% Lignina	Referencia
Bagazo de caña de azúcar	57	20	19	(Membrillo, 2011)
Cáscara de banano	13,2	14,8	14,0	(Velásquez <i>et al.</i> , 2010)
Pseudotallo de banano	22,6	11,87	9,69	(Velásquez <i>et al.</i> , 2010)
Vástago de banano	32,1	8,8	19,0	(Velásquez <i>et al.</i> , 2010)
Zoca de café	33,50	24,97	17,80	(Triana <i>et al.</i> , 2011)
Cascarilla de arroz	34,4	18,9	23,0	(Yáñez <i>et al.</i> , 2006)
Fique	38,1	ND	13,3	(Espitia, 2010)
Pino	84,9	15,3	NM	(Syverud <i>et al.</i> , 2011)
Eucalipto	79	21	NM	(Syverud <i>et al.</i> , 2011)

ND No determinada

2.1 Biomasa agroindustrial en Colombia

Colombia es un país con una amplia actividad agroindustrial y los desechos generados por esta actividad productiva, presentan especial interés para su aprovechamiento como materia prima tanto en procesos químicos como en procesos biotecnológicos.

Este tipo de materiales lignocelulósicos se generan en resultado de procesos agroindustriales como el cultivo de frutos o alimentos, donde quedan como material de descarte cáscaras, hojas y tallos, con una producción para el año 2010 de 71'943.813 toneladas de residuos agroindustriales (Escalante *et al.*, 2010). Dada la magnitud de desechos anuales, algunos de estos materiales no tienen una aplicación directa en la industria de la manufactura de productos de alto valor agregado diferente a abonos orgánicos o quema. Estos materiales son de fácil adquisición y de bajo costo, sin embargo se considera el transporte y acopio de estas materias primas como el factor decisivo a la hora de seleccionar materias primas para uso, ya sea para procesos biotecnológicos o de generación de energía.

.....

A continuación se describen algunos residuos agroindustriales con un alto potencial, dada la cantidad generada, para la producción de biocombustibles como etanol y productos de valor agregado.

2.1.1 Bagazo de caña

En Colombia el bagazo de caña es producido por 2 grandes sectores, los ingenios azucareros y la producción de panela, con una distribución de producción aproximada de 60% y 40% respectivamente. Los ingenios azucareros presentan una alta concentración territorial en la zona del Valle del Cauca, Cauca, y Risaralda, mientras la producción de panela se encuentra distribuida a lo largo del país. Ambos sectores producen cerca de 4'000.000 de toneladas al año de productos (caña de azúcar y panela), y en su producción se generan cerca de 25'000.000 de toneladas de residuos de cosecha (hojas y cogollo y bagazo) (Escalante *et al.*, 2010).

Asocaña reporta que el 94% del bagazo producido es utilizado como energético en los mismos procesos, mientras el 6% restante es empleado en la industria de aglomerados, compostaje y como alimento para ganado. Aunque el bagazo de caña es un producto interesante para el sector energético, su alto aprovechamiento en el mismo sector hace necesaria su real valoración acerca de su disponibilidad.

Los residuos de cosecha, los cuales quedan esparcidos en los campos después de la recolección y que pueden ser incorporados a los suelos como abono verde, pueden representar la principal alternativa de uso considerando que representan el mayor porcentaje de residuos generados por la industria.

2.1.2 Residuos de la industria bananera y platanera

- **Industria bananera:** Colombia es considerado como un importante productor y exportador de banano a nivel mundial. En Antioquia y Magdalena hay cerca de 46.752 hectáreas cultivadas, que corresponden a más del 80% de la producción nacional. Al año hay entre 1 a 1,5 cosechas por planta, en donde son aprovechados solo los frutos que representan entre el 20 y el 40%. Los residuos asociados a raquis de banano, que es recolectado en el sitio de acopio de la fruta, y vástago, que permanece en campo, corresponden a 11'269.162 toneladas por año, de las cuales el raquis corresponde al 20% de la masa total (Escalante *et al.*, 2010). El 40% de los residuos de banano que permanecen en campo

son considerados cobertura y materia orgánica para el mantenimiento del suelo.

- **Industria platanera:** las variedades de plátano dominico-hartón, hartón, dominico y áfrica, son las más cultivadas en Colombia, principalmente en los departamentos de Caldas, Quindío y Risaralda ya que han demostrado buena adaptación a sus condiciones agroecológicas (Meneses *et al.*, 2010). En Colombia, el área sembrada con plátano, entre cultivo tradicional y tecnificado, es de 393.139 hectáreas con una producción de 3'319.357 toneladas/año, (Escalante *et al.*, 2010). Por otra parte, se estima que del área cultivada en el país, en general, un 87% se encuentra como cultivo tradicional asociado con café, cacao, yuca y frutales, y el restante 13% como monocultivos tecnificados. La práctica agronómica del corte de la planta de plátano para que otro cultivo crezca, genera, día a día, cantidades de residuos que son descartados cerca de las orillas de los ríos o quebradas y en caminos, causando un problema ambiental significativo en las zonas de impacto (Granda *et al.*, 2005).

2.1.3 Residuos de la industria del café

En el proceso de cultivo e industrialización del café, solamente se aprovecha el 5% del peso del fruto fresco en la preparación de la bebida, el 95% restante está representado por residuos orgánicos que presentan diferentes composiciones químicas. Los principales subproductos que se generan en el proceso de beneficio e industrialización del fruto de café y en los procesos de renovación del cultivo son: la pulpa, el mucílago, las pasillas y los tallos de café (Cenicafé, 2011). La producción anual de café corresponde a 942.237 toneladas. Los residuos por año de esta práctica industrial ascienden a 5'051.248 toneladas (Escalante *et al.*, 2010).

El mucílago de café se genera en la etapa del desmucilaginado y en base húmeda representa alrededor del 15% del peso del fruto fresco. Su producción media es de 768 kg/ha año. Se ha investigado su utilización en la alimentación animal, en la producción de pectinas y de biocombustibles. Los tallos de café provenientes de la práctica de zoqueo (renovación de cafetales) se generan en una proporción cercana a 0,6 kg/kg de café cereza procesado (Rodríguez y Zambrano, 2010). Además, son utilizados por los productores para la cocción de alimentos y el secado del grano, también se utiliza como sustrato en el cultivo de hongos comestibles y medicinales (Rodríguez y Jaramillo, 2005).

.....

2.1.4 Cascarilla de arroz

En Colombia, los residuos asociados al cultivo de arroz son aprox. 6.3 millones de toneladas/año (Escalante *et al.*, 2010). Cuando este material no tiene una adecuada disposición causa problemas ambientales relacionados con la dispersión de polvo y cascarilla. Aunque parte de la cascarilla se comercializa para uso en establos, caballerizas, avicultura y para labores de jardinería, este mercado no posee la capacidad de consumir toda la biomasa disponible, no se conoce la cantidad de cascarilla que se consume en estos usos, pero estimaciones *a priori* establecen que no es más del 5% del total de la cascarilla producida. El uso que demanda los mayores volúmenes es la semiquema controlada al aire libre, que garantiza la comercialización del producto final (cascarilla semiquemada) usada como sustrato en los cultivos de flores. El área sembrada en Colombia no ha crecido de manera significativa a pesar de que constituye un alimento importante en la dieta de la población. Con un área de siembra de aproximadamente de 490.000 hectáreas, y con una producción de 5,8 toneladas/hectárea, se calcula una generación de 580.000 toneladas/año de cascarilla de arroz, especialmente en los departamentos de Casanare, Huila, Meta y Tolima (Federación Nacional de Industriales del Arroz, 2005).

2.1.5 Raquis de palma (racimos vacíos)

El área total cultivada con palma de aceite, en Colombia, corresponde a 260.596 hectáreas, en las cuales se produce una biomasa residual de 1'660.074 toneladas/año (Escalante *et al.*, 2010). Para el 2012, en Colombia existían alrededor de 350.000 hectáreas sembradas de palma de aceite, las cuales produjeron 4 millones de toneladas de frutos (Torres *et al.*, 2013), los cuales fueron procesados generando aproximadamente un millón de toneladas de racimos vacíos o raquis. Como los demás residuos agroindustriales, el raquis de palma conlleva a problemas ambientales por su disposición final. En la Figura 1, se encuentra representado el proceso de extracción de aceite de palma y la generación de subproductos.

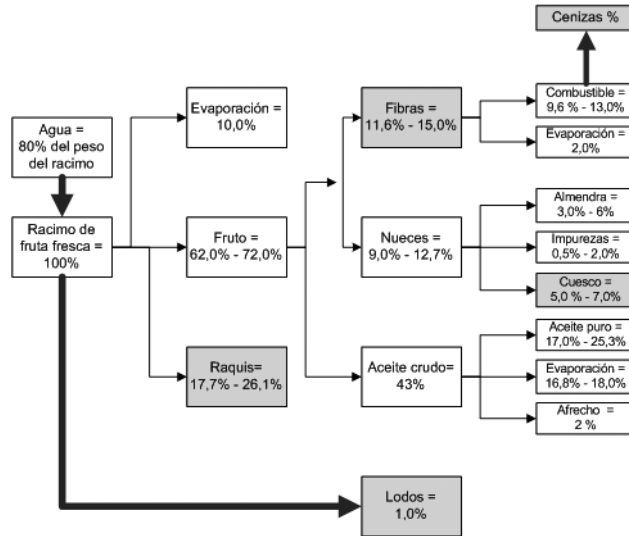


Figura 1. Subproductos derivados de la palma de aceite (*E. guineensis*) (Peláez y Restrepo, 2004)

2.2 Biomasa herbácea y leñosa

En Colombia se encuentran biomásas de tipo herbáceo y leñoso con especies diferentes en cada región. En la tabla 3 se muestran algunas de las biomásas leñosas disponibles en Colombia y su potencial para la producción de etanol con base en sus azúcares fermentables provenientes de su composición en celulosa y hemicelulosa. Cada una de estas fracciones puede ser procesada para producir hexosas y pentosas, respectivamente, entre otros compuestos. Las hexosas y pentosas son de interés en la producción de jarabes azucarados para la producción de etanol.

Una estrategia para el aprovechamiento de la biomasa vegetal, requiere en primera instancia la identificación de toda la biomasa disponible como residuos forestales, ubicación, distancia a un punto de acopio, costos de transporte e incluso valoración de la posibilidad de establecer plantaciones de “cultivos energéticos”, como complemento de proyectos energéticos locales.

Tabla 3. Biomasa leñosa y contenidos de azúcares fermentables potenciales (CIEN, 2010).

Especie	En 100 g de material lignocelulósico seco		
	Azúcares fermentables potenciales (g)	Convertidos en etanol teórico (g)	Etanol (L/Ton seca)
<i>Cordia alliodora</i>	69,27	35,37	450,59
<i>Cupresus lisitanica</i>	69,98	35,74	455,23
<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	69,25	35,36	450,51
<i>Gmelina arborea</i>	74,90	38,25	487,21
<i>Pinus caribaea</i>	74,88	38,24	487,10
<i>Pinus kesiya</i>	68,26	34,86	444,06
<i>Pinus oocarpa</i>	72,75	37,15	473,28
<i>Pinus patula</i>	91,32	46,64	594,09
<i>Pinus radiata</i>	68,89	35,18	448,11
<i>Tectona grandis</i>	82,08	41,92	533,95

En la tabla 4 se presentan especies de materia prima herbácea en diferentes regiones de Colombia, así como información acerca de cultivos año, rendimiento y densidad.

Entre las ventajas del uso de leguminosas y gramíneas se encuentran las siguientes: no compiten de manera directa con la agricultura de producción de alimentos, se pueden establecer en suelos marginales, suelos degradados o no aptos para la agricultura, los costos de producción de esta biomasa es menor respecto a otras, la estructura de sus tejidos es menos recalcitrante que el de especies leñosas y los rendimientos de biomasa por hectárea son muy altos (Lewandowski *et al.*, 2000; Roth *et al.*, 2005), es posible realizar cruces de algunas de estas especies para lograr variedades. Además es posible mayor producción de biomasa, son especies renovables, de varios cortes al año y resistentes al estrés provocado por cambios climáticos, de alto valor nutritivo, fáciles de propagar, alta tolerancia a plagas y enfermedades, al igual que tienen la facilidad de adaptarse fácilmente a los diferentes pisos térmicos.

Tabla 4. Especies comerciales establecidas en algunas regiones de Colombia (CIEN, 2010).

Espece	Turnos (Momento óptimo para el aprovecha- miento de la plantación)	Densidad (g/cm ³)	Rendimiento (m ³ /ha*año)	Ubicación
<i>Alnus jorullensis</i>	20	0,4-0,6	10-20	Antioquia, Boyacá, Caldas, Risaralda, Cundinamarca,
<i>Cedrela odorata</i>	18-25	0,44	11-22	Antioquia, Caquetá, Cauca, Valle del Cauca
<i>Cordia alliodora</i>	20-30	0,46	5-20	Antioquia
<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	6-8	0,815	20-35	Antioquia, Cauca, Valle del Cauca
<i>Eucalyptus globulus</i>	10-15	0,7	15-20	Antioquia, Boyacá, Caldas, Nariño, Cundinamarca
<i>Eucalyptus grandis</i>	6-8	0,45	25	Antioquia, Cauca, Valle del Cauca
<i>Eucalyptus tereticornis</i>	6-8	0,660-1,060	18	Antioquia, Casanare, Valle del Cauca y Vichada
<i>Pinus patula</i>	30	0,43	27	Antioquia, Cauca, Santanderes, Cundinamarca, Valle del Cauca
<i>Pinus radiata</i>	20-25	0,39	10-25	Cundinamarca

3. PRETRATAMIENTO DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

El aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica para la generación de productos de valor agregado a partir de sus fracciones constituyentes como la hemicelulosa y la celulosa, requiere en primera instancia la eliminación de las barreras que dificultan el acceso de catalizadores químicos o biológicos que contribuyen a su transformación, a la vez que es necesario disminuir la recalcitrancia o alteración de las estructuras cristalinas de la fracción de interés, con el fin de obtener una mayor velocidad de reacción y mejores rendimientos. Además, es deseable que los carbohidratos no se degraden o que se formen otros productos que puedan inhibir la acción de las enzimas o de los microorganismos fermentadores.

El fraccionamiento de los materiales lignocelulósicos y la utilización de cada componente por separado es la actual filosofía de las biorefinerías. Sin embargo, se tiene el problema de que cada componente estructural (celulosa, hemicelulosa y lignina) no puede ser aislado simultáneamente y por lo general

ocurre la solubilización y dependiendo de las condiciones del proceso, la posterior degradación de alguno de ellos.

Las maderas y residuos agrícolas tienen diferente composición y la formación y deposición de cada una de sus fracciones en las paredes de las células varía por la especie, condiciones ambientales, daños por poda, humedad, radiación UV, plagas, etc. Dada la diferencia en composición y la complejidad estructural de cada planta y sus tejidos, es primordial someterlos a diferentes rutas de bioconversión y condiciones de operación con el fin de encontrar el mejor balance entre rendimiento y economía. En la figura 2 se presenta la clasificación de los pretratamientos según su naturaleza.

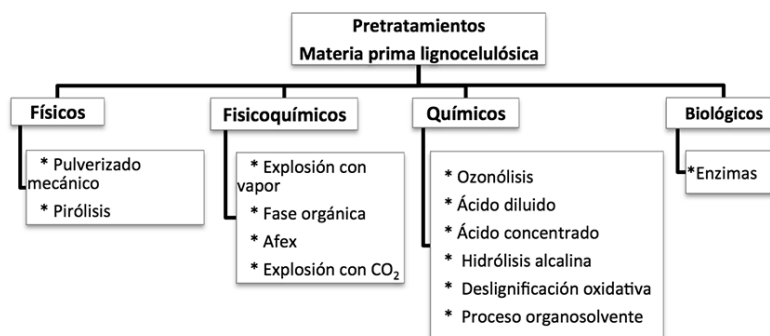


Figura 2. Pretratamientos para materia prima lignocelulósica.

3.1 Pretratamientos físicos

3.1.1 Pulverizado mecánico

Se caracteriza por la reducción de astillas, trituración y molienda. En este proceso se utilizan molinos vibratorios de bolas los cuales entregan sólidos con un tamaño final de 0,2-2 mm, igualmente se utilizan molinos de cuchillas o martillo para obtener un tamaño final de sólidos de 3-6 mm (Sánchez *et al.*, 2005). Este tipo de tratamiento disminuye el índice de cristalinidad y el grado de polimerización de la celulosa y aumenta la superficie de contacto del material (Pabón *et al.*, 2009).

3.1.2 Pirólisis

Se somete la biomasa a temperaturas superiores a 300 °C, lo que lleva a la liberación de compuestos volátiles y formación de coque. Los residuos de la pirólisis pueden someterse a hidrólisis ácida diluida (1 M ácido sulfúrico, T = 97 °C, 2,5 h) para obtener rendimientos mayores del 50% en glucosa (Sánchez *et al.*, 2005).

3.2 Pretratamientos fisicoquímicos

Se caracterizan porque hay una combinación de la acción hidrolítica de radicales ácidos con procesos de descompresión instantánea que provocan la rotura de la estructura del material lignocelulósico.

3.2.1 Procesos de explosión a vapor (*steam explosion*)

En este pretratamiento la biomasa se pone en contacto con vapor de agua saturado a temperaturas que oscilan entre 160 y 260 °C por períodos de segundos o varios minutos, posteriormente el vapor es liberado súbitamente a través de una válvula de alivio que hace que el vapor absorbido por el material lignocelulósico se expanda tratando de igualar la presión de los alrededores.

Durante la explosión a vapor se dan reacciones de pirólisis y de hidrólisis dependientes principalmente del tiempo y la temperatura. Además de las reacciones, este pretratamiento tiene efectos mecánicos en el sentido de que la expansión genera fuerzas que desagregan y rompen las fibras.

El concepto de accesibilidad involucra la separación en sus fracciones con razonable grado de pureza para ser aprovechadas en la producción de etanol como es el caso de la celulosa y producción de químicos utilizados en la medicina, construcción de materiales y aditivos en alimentación, tal como ocurre con la hemicelulosa y la lignina (Wang *et al.*, 2009).

Con el fin de obtener un sólido rico en celulosa, es necesario implementar otra clase de pretratamientos además de la explosión a vapor con la finalidad de solubilizar la lignina y la hemicelulosa degradada (sustancias húmicas). Uno de estos tratamientos consiste en poner en contacto la biomasa ya alterada por explosión a vapor, es decir, una biomasa con mayor porosidad, con una solución de sodio 1 M a 30 °C y durante tres horas (Wang *et al.*, 2009; Kumar, 2010).

Además del uso de base, también se ha encontrado que antes del proceso de expansión a vapor, la biomasa lignocelulósica es impregnada con ácidos (Cara *et al.*, 2008; Kim y Lee, 2002; Zimbardi *et al.*, 2007). Estos ácidos junto con el comportamiento ácido del agua a altas temperaturas (aumento del pKa), favorece la solubilización de hemicelulosa y degradación de xilosa.

En general, la cantidad de agua como resultado de la condensación del vapor después de la descompresión no representa una dilución excesiva de los azúcares solubilizados.

.....

3.2.2 Procesos TM-AV (Termomecánicos con inyección de vapor en fase acuosa)

Son equivalentes a los procesos TM-V (TM-V Termomecánicos con inyección de Vapor ó Explosión con vapor). En este caso, el material se prepara en suspensiones acuosas de consistencia media en las que el tamaño de partícula resulta inferior a 1mm. De esta manera, se evitan problemas difusionales hacia el interior de los sólidos como ocurre en el proceso TM-V. Además, los tratamientos se hacen en tiempos más cortos, lo que disminuye notablemente las reacciones de degradación y de recombinación de los productos solubilizados (Viola *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2007).

La desventaja de este proceso, es que se consume una gran cantidad de agua para desplazar el sólido a lo largo del reactor, incrementando consecuentemente el gasto de vapor así como el gasto energético a causa del proceso de molienda.

En estos procesos, se puede adicionar directamente sobre la suspensión ácidos minerales como el sulfúrico, sin necesidad de realizar impregnaciones previas del sólido (Pabón *et al.*, 2009). Por otra parte, el hecho de trabajar directamente sobre la suspensión acuosa permite recuperar con facilidad las fracciones degradadas de los materiales pretratados.

3.2.3 Procesos TM-S (termomecánicos en fase orgánica)

Está basado en un proceso termomecánico con incorporación de una descompresión súbita, similar a las dos descritas anteriormente, aunque lo especial en este caso, es que las suspensiones se llevan a cabo con disolventes orgánicos como metanol, etanol, acetona, etilenglicol y trietilenglicol, entre otros, o su mezcla con 1% de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico (Pabón *et al.*, 2009).

3.2.4 Procesos AFEX (Ammonia Fiber Explosion)

Es el pretratamiento análogo a la expansión a vapor en combinación con base o cal. La biomasa se impregna con amoníaco y se somete a altas presiones (2,7 MPa) pero a temperaturas cercanas a 65 °C y tiempos cortos. Las reacciones que se presentan son las mismas que en el pretratamiento con base o cal y también hay un efecto físico adicional, asociado con las fuerzas que rompen las fibras por la descompresión súbita afectando la macro y microaccesibilidad.

3.2.5 Explosión con CO₂

Es un proceso similar a la explosión por vapor o al proceso AFEX. La explosión con dióxido de carbono se basa en que el CO₂ forma ácido carbónico, lo que aumenta la tasa de hidrólisis. Se utilizan aproximadamente 4 kg de CO₂/kg de fibra, con una presión aproximada de 5,62 MPa.

3.3 Pretratamientos químicos

Mientras los pretratamientos físicos se refiere a la reducción de tamaño y la explosión con vapor; en los pretratamientos químicos se altera la estructura de la biomasa con solventes que promueven la degradación de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina.

3.3.1 Ozonólisis

El proceso se genera con ozono y la reacción ocurre a temperatura y presión atmosféricas, se presenta la degradación principalmente de lignina. Esta técnica, se cree, no genera inhibidores.

3.3.2 Hidrólisis con ácido concentrado

Se han probado H₂SO₄ y HCl con el fin de solubilizar los azúcares provenientes tanto de la celulosa como de la hemicelulosa. Sin embargo, tiene muchas desventajas como la corrosión de equipos y la necesidad de recuperación o neutralización del ácido, lo cual puede lograrse con la adición de bases, el uso de membranas aniónicas o en forma de H₂S a partir de tratamientos anaeróbicos de agua residual.

Este pretratamiento requiere bajas temperaturas (por ejemplo 40 °C) pero largos tiempos de reacción (2 a 6 h) y concentraciones de ácido que varían entre 30 y 70% (Taherzadeh y Karimi, 2007).

3.3.3 Hidrólisis con ácido diluido

Aunque el ácido sulfúrico es el más utilizado, otros ácidos como el nítrico, el hidrocórico y el fosfórico han sido probados. Este pretratamiento se usa ampliamente para la solubilización de hemicelulosa con el fin de incrementar la digestibilidad de la celulosa en procesos de hidrólisis enzimática o producir furfural a partir de pentosas solubilizadas.

.....

La concentración de ácido es de 0,5 a 4% pero se requieren temperaturas en el rango de 160 a 220 °C y períodos de segundos a minutos. Las altas temperaturas conducen a la rápida degradación de azúcares que favorece la formación de compuestos inhibitorios que afectan la producción de etanol durante el proceso de fermentación (Tarhazaed y Karimi, 2007).

Los inhibidores se pueden generar por degradaciones de los monosacáridos elementales producidos durante la hidrólisis, transformaciones de compuestos como la producción de ácido acético a partir de los grupos acetilo de la hemicelulosa y fragmentaciones de la lignina (Delgenes *et al.*, 1996; Larsson *et al.*, 1999; Hahn-Hägerdal, 2000; Millati *et al.*, 2002). Estos compuestos inhibidores obtenidos a partir de los procesos químicos sobre materiales lignocelulósicos y almidón, son clasificados en tres grupos: derivados del furano o furaldehído, ácidos orgánicos y compuestos fenólicos (Larsson *et al.*, 1999). Sin embargo, el interés de este trabajo se centra en los dos primeros.

Los principales compuestos inhibidores de la fermentación derivados del furano encontrados e identificados en los hidrolizados ácidos de materiales lignocelulósicos y amiláceos son el furfural y el HMF. El furfural es formado a partir de la degradación de las pentosas (por ejemplo la xilosa) y el HMF es originado a partir de la degradación de hexosas (por ejemplo glucosa). El furfural y el HMF son a la vez precursores de otros compuestos inhibitorios como el ácido fórmico, inclusive el HMF puede producir también ácido levulínico (Oliva, 2003; Cara *et al.*, 2008). Estos derivados del furano provocan disminución en la productividad de etanol y reducción en la velocidad específica de crecimiento (Larsson *et al.*, 1999) presentándose un mayor efecto sobre la biomasa que sobre la producción de etanol.

En el grupo de los ácidos orgánicos son reportados principalmente los ácidos acético, fórmico y levulínico (Roberto, 2004). El mecanismo de inhibición de estos ácidos está dado por el ingreso en su forma protonada a través de la membrana y posterior disociación en el interior, donde el pH es mayor, lo que ocasiona la acidificación del citoplasma. El orden de toxicidad de estos compuestos depende del tamaño de la partícula (Larsson *et al.*, 1999) ya que a menor tamaño se facilita el paso a través de la membrana, siendo el de menor tamaño el ácido fórmico, seguido del levulínico y luego del acético.

3.3.4 Hidrólisis alcalina

Los pretratamientos alcalinos utilizan bajas presiones y temperaturas en comparación con otras tecnologías. Este pretratamiento se puede hacer a condiciones ambientales pero los tiempos de operación son del orden de horas o días en vez de segundos o minutos como los ácidos diluidos.

Los reactivos utilizados han sido, además de cal (hidróxido de calcio), hidróxido de sodio, potasio y amoníaco. A diferencia de los pretratamientos que son catalizados con ácidos, los compuestos alcalinos son utilizados como reactivos, los cuales son convertidos en sales o incorporados como sales en la biomasa.

Las tecnologías alcalinas son muy parecidas al pulpeo kraft en el que el mayor efecto es la remoción de la lignina así como grupos acetil y ácidos urónicos de la hemicelulosa aumentando la reactividad de los polisacáridos remanentes.

Además de mejorar el acceso de las enzimas a la celulosa por encontrarse más expuesta, también mejora la efectividad de las mismas ya que con la eliminación de la lignina se reducen los sitios de adsorción no productivos.

3.3.5 Deslignificación oxidativa

Se utilizan peroxidasa y peróxido de hidrogeno, al 2%(v/v) por 8 horas y a 20 °C. Se presenta solubilización del 50% de la lignina y de casi la totalidad de la hemicelulosa. La conversión durante la hidrólisis de la celulosa es de un 95% para el aserrín; también se ha pretratado el bagazo de caña (Sánchez *et al.*, 2005).

3.3.6 Proceso organosolvente

Se utiliza una mezcla de solventes orgánicos como metanol, etanol, acetona, etilenglicol y trietilenglicol, entre otros, con un 1%(v/v) de ácido inorgánico (ácido sulfúrico o ácido clorhídrico) como catalizador, es usado para romper los enlaces internos de lignina y hemicelulosa, solubilizándolas casi totalmente.

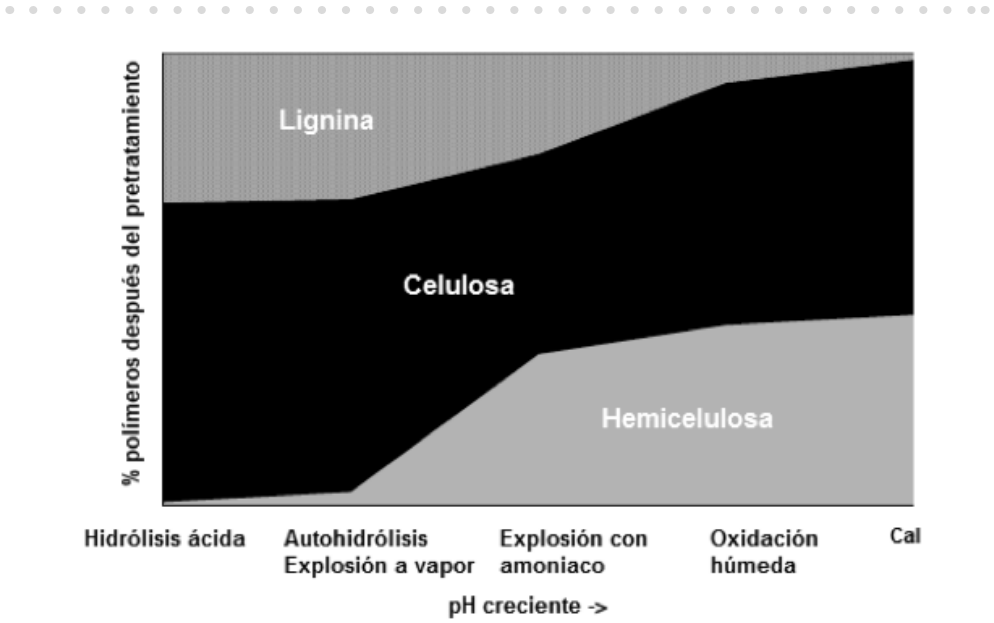


Figura 3. Características generales de los pretratamientos (Adaptada de Carvalheiro & Duarte, 2008).

En la figura 3 se observa el efecto esperado de pretratamientos mencionados, en los tres componentes principales de biomasa (celulosa, hemicelulosa, lignina) como la hidrólisis ácida, autohidrólisis y explosión a vapor, en función del pH, los cuales tienen un efecto importante en la remoción de hemicelulosa (solubilización) mientras que lignina y celulosa no se remueven del sistema, adicionalmente se afecta la estructura física del material; caso contrario del proceso alcalino, se solubiliza la lignina mientras que la celulosa y la hemicelulosa no se ven afectadas por este pretratamiento. Por esta razón en algunos procesos se emplean dos pretratamientos para la remoción de lignina y la remoción de la hemicelulosa.

En la tabla 5 se presentan distintos pretratamientos y biomasa lignocelulósicas sobre las cuales se han aplicado este tipo de procesos.

Tabla 5. Materias primas lignocelulósicas empleadas en diferentes pretratamientos.

Pretratamiento	Materias primas	Referencia
Pulverizado mecánico	Residuos de madera y forestales (paja, madera sura, desechos de maíz, bagazo de caña, alfalfa).	(Sánchez <i>et al.</i> , 2005).

Pretratamiento	Materias primas	Referencia
Pirólisis	Madera y algodón de desecho.	(Sánchez <i>et al.</i> , 2005).
Explosión con vapor	Madera de <i>Pinus pinaster</i> , paja de trigo, pasto de <i>Miscanthus sinensis</i> , astillas de <i>Brassica carinata</i> , desechos de algodón, olivo, astillas de madera blanda, bagazo de caña de azúcar, raquis de banano, pino, maíz.	(Sun <i>et al.</i> , 2004), (Negro <i>et al.</i> , 2003), (Awafo <i>et al.</i> , 2000), (Ballesteros <i>et al.</i> , 2002), (Jeoh & Agblevor, 2001), (Fernández-Bolaños <i>et al.</i> , 2001; Fernández-Bolaños <i>et al.</i> , 1999), (Shevchenko <i>et al.</i> , 2000), (Kaar, <i>et al.</i> , 1998), (Quintana <i>et al.</i> , 2006), Domínguez, 2003), (Bonini <i>et al.</i> , 2008), (Kurosumi <i>et al.</i> , 2007), (Daar <i>et al.</i> , 2007).
AFEX	Materiales herbáceos como paja de trigo y cebada, cascarilla de arroz, desechos de maíz, residuos sólidos urbanos, papel, periódico y bagazo de caña.	(Domínguez, 2003; Sánchez <i>et al.</i> , 2005).
Explosión con CO₂	Alfalfa, mezcla de papel reciclado y bagazo de caña.	(Sun y Cheng, 2002).
Ozonólisis	Paja de trigo, bagazo, heno verde, pino, paja de algodón y aserrín de álamo.	(Sun y Cheng, 2002).
Hidrólisis alcalina	Desechos de maíz, bagazo de caña, hoja de caña de azúcar.	(Sun y Cheng, 2002), (Rivers y Emert, 1988), (Hari Krishna <i>et al.</i> , 1998).
Pretratamiento biológico	Paja de trigo, desechos de maíz.	(Sun y Cheng, 2002), (Tengerdy y Szakacs, 2003).

En la tabla 6 se presentan varias opciones de pretratamiento en términos de químicos utilizados, temperatura/presión, tiempo de reacción, producción de xilosa y rendimiento en términos de remoción de lignina e hidrólisis de la hemicelulosa. Se puede observar que los mayores rendimientos (90%) se ob-

.....

tienen llevando a cabo explosión a vapor sin catalizador y explosión a vapor catalizado con ácido, sin embargo estos pretratamientos son los que conllevan mayores inversiones energéticas y por lo tanto, económicas.

Tabla 6. Alternativas de pretratamientos químicos (Hamelinck & Hooijdonk, 2005).

Método de pretratamiento	Químicos Temperatura /presión		Tiempo de reacción	Producción de xilosa	Efecto de la hidrólisis en 24 h (Rendimiento %)
Hidrólisis con ácido diluido	Ácido	> 160 °C	2-10 min	75-90%	<85
Hidrólisis alcalina	Base	ND	ND	60-75%	55
Explosión a vapor sin catalizador	-	160-260 °C	2 min	45-65%	90
Explosión a vapor catalizado con ácido	Ácido	160-220 °C	ND	ND	88 (2 etapas)
AFEX	Amoniaco	90 °C	30 min	ND	50-90 (2 etapas)
Explosión con CO ₂	CO ₂	56,2 bar	ND	ND	75 (2 etapas)

ND No determinada

3.4 Pretratamiento biológico

Los procesos anteriormente descritos (físicos y químicos), usualmente liberan y producen componentes tóxicos para los microorganismos involucrados en el proceso de fermentación debido a las altas temperaturas y al uso de químicos, al igual demandan gran cantidad de equipos y por ende inversión económica. Por ello se da lugar al pretratamiento biológico, este se presenta por medio de hongos de la pudrición blanca y blanda que degradan celulosa y lignina y pudrición parda que degradan celulosa. Dichos hongos producen celulasas, hemicelulasas, enzimas que degradan la lignina (ligninasas, lignin-peroxidasas, polifenoloxidasas, lacasas) y enzimas reductoras de quinonas (Cano y Suárez, 2011).

Es así como este tipo de pretratamiento evita la formación parcial o total de compuestos tóxicos e inhibidores, de la misma manera se reducen significativamente los costos de operación, dado que se prescinde de maquinaria, altas temperaturas y compuestos químicos nocivos.

4. HIDRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

Un paso importante para la conversión de la biomasa lignocelulósica en etanol o productos de valor agregado, consiste en la partición de la celulosa en unidades de glucosa y la fracción hemicelulósica en sus azúcares constituyentes. Se conocen 2 vías para este fin: hidrólisis ácida e hidrólisis enzimática.

4.1 Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida de materiales vegetales comprende los procesos en los cuales se adiciona ácido al inicio del proceso (hidrólisis ácida) y los procesos con generación de ácido durante el proceso (hidrotérmicos o autohidrolíticos). Estos procedimientos presentan el mismo principio químico y se diferencian en sus condiciones de operación, principalmente en la temperatura y la concentración de ácido. Los procesos de hidrólisis ácida a su vez se diferencian principalmente en procesos concentrados y procesos diluidos, comparados en la tabla 7.

Tabla 7. Comparación entre procesos de hidrólisis ácida diluida y concentrada (Taherzadeh *et al.*, 2007).

Tipo de hidrólisis ácida	Ventajas	Desventajas
Proceso con ácido concentrado	Baja temperatura de operación. Alto rendimiento de azúcares.	Alto consumo de ácido. Corrosión de equipos. Alto costo energético. Tiempos de reacción largos (2-6 h).
Proceso con ácido diluido	Bajo consumo de ácido. Tiempo de residencia menor.	Altas temperaturas. Bajo rendimiento de azúcares. Corrosión de equipos. Formación de otros productos no deseados (degradación).

En el mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida de almidón, (A) el ión hidronio (H_3O^+) realiza un ataque electrofílico sobre el átomo de oxígeno del

enlace glucosídico entre los monómeros de azúcar, (B) los electrones de uno de los carbonos en el enlace con oxígeno migran al átomo de oxígeno generando un carbocatión intermedio o ácido de Lewis, (C-D) reacción con agua del ácido de Lewis y, (E) regeneración del grupo hidroxilo con producción del azúcar, oligómero o polímero dependiendo de la posición del enlace glucosídico reaccionante, esto se muestra en la figura 4 (Hoover, R. 2000). En este mecanismo de reacción son consideradas dos etapas adicionales: **i)** Difusión de los protones a través de la matriz vegetal húmeda; **ii)** Difusión de los productos de reacción a la fase líquida (Aguilar *et al.*, 2002). El esquema se aplica para cualquier otro polisacárido o para la hidrólisis de un enlace glucosídico intermedio, con la consiguiente formación de oligómeros, además de procesos de autohidrólisis donde también ocurre la reacción en un medio catalizado por ácido (Garrote, 2001).

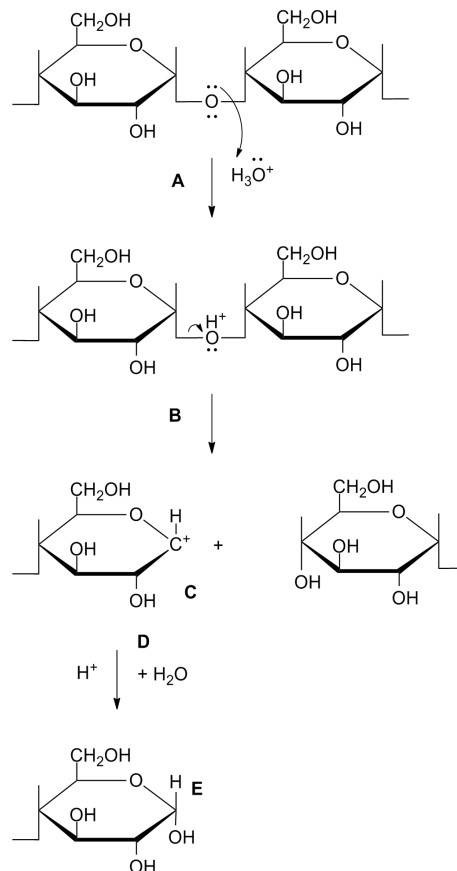


Figura 4. Mecanismo de hidrólisis ácida de almidón (Hoover, 2000).

En los procesos de hidrólisis ácida y autohidrólisis las variables más influyentes son:

- Temperatura: el intervalo empleado es 80-240 °C (normalmente: 100-170 °C (hidrólisis ácida) y 140-240 °C (autohidrólisis)). A mayor temperatura y tiempo existe una mayor solubilización de hemicelulosa, celulosa y almidón, así como degradación de sus azúcares constituyentes (Choi & Mathews, 1996; Caparrós & Garrote, 2006).
- Concentración y tipo de ácido: el ácido más utilizado para la hidrólisis de materiales vegetales y la sacarificación de almidón es el H₂SO₄ (ácido sulfúrico), a una concentración de ácido entre 0,05 y 20% p/p (normalmente 0,5 y 6% p/p) (Saeman, J, 1945; Carrasco *et al.*, 1992; Choi & Mathews, 1996; Lavarack & Griffin, 2002; Tomasik & Schilling, 2004; Romero & Ruiz, 2010); sin embargo otros ácidos han sido estudiados, como: H₃PO₄ (Gámez & Ramírez, 2004; Gámez & González-Cabriales, 2006) o HCl y CH₃COOH (Abad & Alonso, 1997).
- Agitación: el efecto de la agitación mecánica y los efectos difusionales en la hidrólisis ácida de materiales vegetales no han sido considerados, a partir del empleo de materiales de tamaño reducido menor a 8 mm (Mittal, 2006).
- Concentración de sólidos: se define mediante la relación líquido/sólido (RLS), que considera la cantidad de agua que se añade por unidad de masa de sólido (en base seca). Aunque se encuentran valores entre 2 y 40 g de agua/g de material vegetal, comúnmente estos se encuentran alrededor de 10. Un valor elevado de la RLS puede beneficiar la solubilización de polisacáridos pero puede llegar a ser muy costoso por los consumos energéticos, mientras que valores bajos son más favorables económicamente en principio, pero pueden tener problemas de limitaciones difusionales y de transporte de los productos de reacción.
- Tiempo de reacción: existe investigaciones que comprenden tiempos de segundos hasta procesos que tardan horas, considerando la concentración de ácido, la temperatura del proceso y el tipo de materia prima (Taherzadeh & Karimi, 2007), en algunos procesos a altas temperaturas es importante considerar además de los tiempos de operación, los tiempos a los cuales se obtiene esta temperatura, ya que

puede ser significativo el grado de hidrólisis alcanzado en este período (Carrasco & Roy, 1992).

- En cuanto a los procesos hidrolíticos, éstos presentan algunas ventajas relacionadas con el menor impacto ambiental dado por la ausencia de reactivos químicos, valores de pH moderados lo que produce menores daños a los equipos, costos de neutralización y recuperación de ácido y aprovechamiento de las otras fracciones como lignina y hemicelulosa (Garrote, 2001). En la Tabla 8, se encuentran descritas algunas condiciones para la hidrólisis ácida de algunos materiales lignocelulósicos.

Tabla 8. Condiciones de operación y biomásas lignocelulósicas en procesos de hidrólisis ácida y autohidrólisis.

Material	Concentración ácido (% p/p)	Temperatura (°C)	RLS (g agua/g material seco)	Referencia
HIDRÓLISIS ÁCIDA				
Bagazo de caña	0,25-8 (HCl-H ₂ SO ₄)	80-200	5-20	(Lavarack & Griffin, 2002)
Bagazo de caña	2-6 (H ₃ PO ₄)	100-122-128	8-10	(Aguilar & Ramírez, 2002; Gamez & Ramírez, 2004; González-Cabriales, 2006)
Maderas (Aspen, Balsam) Pasto (swithgrass)	0,25-0,75 (H ₂ SO ₄)	150- 175	10	(Morinelly & Jensen, 2009)
<i>Eucalyptus grandis</i>	0,65 (H ₂ SO ₄)	130-160	9	(Canettieri & Rocha, 2007)
Paja de sorgo	2-6(HCl-H ₂ SO ₄)	100-122-134	10	(Téllez-Luis & Ramírez 2002; Herrera & Tellez, 2003; Herrera & Tellez, 2004; Vázquez & Oliva, 2007)
Papa (<i>Solanum tuberosum</i>)	0,02-0,2 (HCl-H ₂ SO ₄)	100	0,75-2	(Tasic & Konstantinovic, 2009)

Material	Concentración ácido (% p/p)	Temperatura (°C)	RLS (g agua/g material seco)	Referencia
Residuos de panadería, madera, paja de sorgo, residuos de cereales.	2-6 (HCl-H ₂ SO ₄) (almidón) 10-20 H ₂ SO ₄ ; 5-15 HCl (Celulosa)	122 - 132°C	20	(Choi & Mathews, 1996)
AUTOHIDRÓLISIS				
Residuos de cereales y cosecha		179	6-17	(Nabarlatz <i>et al.</i> , 2007)
<i>Arundo donax</i>		150-195	8	(Caparrós y Garrote, 2006)
<i>Acacia dealbata</i>		170-240	8	(Yáñez & Romani, 2009)
Pasto <i>Miscanthus giganteus</i>		130-150	9	(El Hage & Chruscie, 2010)

4.2 Hidrólisis enzimática

La hidrólisis enzimática es una de las estrategias para la producción de jababes fermentables a partir de polisacáridos complejos como la celulosa y el almidón. De la hidrólisis enzimática se espera (Alvira & Tomás-Pejó, 2009):

- Pretratamiento adecuado.
- Digestibilidad de la celulosa cercano al 90 % para un tiempo máximo de hidrólisis de 3 días. Para el caso del almidón los tiempos de hidrólisis son cortos.
- Baja dosis de enzima.
- Baja degradación de azúcares.
- Baja concentración de compuestos tóxicos, asociados a la degradación de hemicelulosa y otros compuestos presentes en la materia prima (ácidos carboxílicos, derivados del furano, compuestos fenólicos).
- Alta concentración de azúcares.
- Compatible con la fermentación.
- Bajo consumo de calor y de potencia.

La degradación del almidón por la vía enzimática consiste en varias etapas entre las cuales se destacan (Valencia & Tórrrez, 2004):

-
- » La licuefacción o dextrinización: es el proceso mediante el cual, a partir de un almidón gelatinizado, se obtiene una rápida disminución de la viscosidad en virtud de una hidrólisis parcial; en esta etapa se producen polisacáridos de longitud intermedia (maltodextrinas con 5 a 10 unidades de glucosa) y pequeñas cantidades de polisacáridos de alto peso molecular, como también algunos de bajo peso molecular (glucosa y maltosa, entre otros).
 - » Sacarificación: a partir de las maltodextrinas o de los oligosacáridos de la etapa anterior se completa la hidrólisis total del almidón a glucosa.

Tal como ocurre con el almidón, varios autores han presentado algunas teorías que intentan explicar la degradación total de la celulosa, la cual involucra los tres componentes enzimáticos de la celulasa, el sinergismo entre estos donde las endoglucanasas atacan las regiones amorfas de las fibras de celulosa, creando así sitios para las exoglucanasas que se dirigirían hacia las regiones cristalinas de la fibra. Las β -glucosidasas ejecutarían el último paso de la hidrólisis e impedirían la acumulación de celobiosa, la que inhibiría a las exoglucanasas (Garzón & Orozco, 2006).

Otros autores sugieren la degradación de celulosa según los siguientes pasos: 1) Adsorción y formación del complejo enzima sustrato, 2) Formación del producto y, 3) Desorción y readsorción de la enzima o movimiento de la enzima a lo largo de la molécula de celulosa. En un modelo de celulosa de cadena extendida la hidrólisis de las cadenas exteriores expondrían los terminales no reductores de las cadenas interiores.

Para el caso de la hidrólisis enzimática de materiales lignocelulósicos, los retos a resolver son (Gan & Allen, 2003):

- » Pérdida de la enzima debido a desactivación mecánica, inhibición por producto y enlaces no productivos en sitios de la celulosa que no son activos.
- » Cambio de la estructura de la celulosa e incremento de la cristalinidad y aumento de la superficie expuesta que no es digerible por la enzima (menos sitios activos).
- » Disminución de la accesibilidad de la enzima debido a los cambios estructurales de sustrato e incremento de la difusividad interna como consecuencia de la degradación de la celulosa superficial.

4.2.1 Factores que afectan la hidrólisis

Dentro de los factores que afectan la hidrólisis enzimática se destacan (Valencia & Tórriz, 2004).

- Reducción del desempeño de la enzima. Es reducida por la interacción con la lignina o lignina-complejo carbohidrato (LCC) proporcionando una barrera a las enzimas para tener acceso al polisacárido.
- Producción de compuestos de degradación como consecuencia de sustancias empleadas durante los pretratamientos como ácido sulfúrico o dióxido de sulfuro. Dependiendo de la concentración empleada y las condiciones del pretratamiento, las concentraciones de los compuestos de degradación pueden ser potencialmente inhibitorios.
- Para el caso de las reacciones heterogéneas, la adsorción de las enzimas sobre la superficie del material afectan de manera directa el rendimiento de la reacción y se requiere la adición de surfactantes que mejoren esta condición.
- Modificaciones del pH y la temperatura. Un aumento del nivel térmico se traduce en un aumento de la energía vibracional que puede provocar la ruptura de puentes de hidrógeno y la destrucción de interacciones apolares. Modificaciones en la fuerza iónica de las enzimas puede provocar una desestabilización de la estructura de la enzima.

4.2.2 Rendimientos de la hidrólisis enzimática

Los rendimientos en la etapa de hidrólisis enzimática dependen del pretratamiento utilizado. Los métodos de pretratamientos alcalinos y ácidos, presentan rendimientos inferiores al 85% luego de hidrolizar con enzimas, contrario a los pretratamientos donde se usa únicamente agua en sus formas de explosión a vapor y agua líquida caliente (Hamelinck & Hooijdonk, 2005), donde los rendimientos superan el 90% (tabla 6).

Öhgren *et al.* (2007), utilizaron como materia prima la panca del maíz (que se compone de las hojas y tallos del maíz) sometida a un pretratamiento con vapor a 190 °C por 5 minutos. Posteriormente se llevaron a cabo pruebas de hidrólisis enzimática con una mezcla de la celulasa comercial Celluclast 1.5 L, Novozyme 188 y xylanasa a 45 °C y 180 rpm por 72 horas y se observó que la adición de xylanasa incrementaba apreciablemente el porcentaje de rendimiento a 87%.

Reis *et al.* 2007, emplearon como materia prima el pseudotronco de la planta de banano, pretratado con una solución de ácido sulfúrico al 10% a 120 °C y 60 min. Luego de tratarse con soluciones alcalinas, fue realizada una prueba

de sacarificación enzimática con la enzima Celluclast 1.5 L (Novozymes) en una carga de 45 FPU/g de sustrato y 2% P/V de sustrato a 45 °C y 100 rpm de agitación durante 96 horas y se obtuvo un rendimiento de conversión de la celulosa en glucosa y en celobiosa de 63% y 33% respectivamente.

Adsul *et al.* 2005, estudiaron el proceso de hidrólisis enzimática del bagazo de caña de azúcar en polvo, deslignificado por diferentes métodos: con clorito de sodio a pH 3,8 y a 70 °C, con peróxido de hidrógeno, con compuestos alcalinos y con explosión a vapor seguida por secuencias de decoloración. Las muestras deslignificadas fueron hidrolizadas con una preparación enzimática de 4,0 IU/ml de β -glucosidasa, 75 IU/ml de CMCase y 80 IU/ml de xilanasas, alcanzando hasta 67% en rendimientos totales de hidrólisis.

Los rendimientos asociados de la hidrólisis enzimática también varían según la materia prima y las condiciones de pretratamiento. A continuación se presenta la tabla 9 con información de proceso para distintas materias primas.

Tabla 9. Rendimientos de hidrólisis enzimática para diferentes biomásas.

Materia prima	Pretratamiento	Enzimas	Condiciones hidrólisis	%	Referencia
Afrecho de maíz	AFEX	SpecymeCp Accellerase 1000	T=50 , t=48 h, 15 mg/g glu	40%	(Banerjee <i>et al.</i> , 2010)
Bagazo de yuca	-----	Termamyl 120 L AMG 200 L	T=90° C, t= 1 h, pH=6,5 T=60 °C, t=24 h, pH=4,5	97.30%	(Woiciechowski & Nitsche, 2002)
Troncos de aceite de palma	AFEX	Accellerase 1000	T=50 °C, t=96 h, pH=4,8 N=170 rpm	95,4%	(Jung & Kim, 2011)
Mazorca de maíz		Celluclast 1.5 L Novozyme 188	T=50 °C, t=72 h N=150 rpm, pH=5	80%	(Kahar & Taku, 2010)
Bagazo de caña	Ácido diluido Organosolv	Celluclast 1.5 L Novozyme 188 Xilanasas	T=50 °C, t=24 h, pH=4,8 N=150 rpm	48-76%	(Mesa & Gonzáles, 2011)
Bagazo de caña	Ácido fosfórico diluido	Biocellulase W Novozyme-188	T=50 °C t=96 h pH=5N=100 rpm	74%	(Geddes & Peterson, 2010)
Banano	Gelatinización	Celluclast 1.5 L Novozyme-188 Pectinasa (P-2611)	T=50 °C, t= h, pH=5	80%	(Oberoi <i>et al.</i> , 2012)

5. PRODUCCIÓN DE ETANOL Y PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO

El concepto de Biorefinerías ha ampliado el uso de la biomasa lignocelulósica, la cual se ha destinado principalmente a la producción de etanol. La perspectiva global busca obtener de las distintas fracciones presentes en la materia prima un amplio rango de productos de valor agregado asemejándose así a las refinerías petroleras (Carvalho & Duarte, 2008).

Las biorrefinerías dependen en gran medida del material a tratar y se clasifican en bioquímicas y termoquímicas. Las primeras se basan en la producción de azúcares y las segundas en la generación de gas de síntesis, biogases o productos ricos en enlaces de carbono.

A nivel mundial, se producen algunos de los compuestos que son la base para reemplazar a todos aquellos provenientes de las refinerías tradicionales (Corma *et al.*, 2007). El etanol, el etileno, el ácido láctico, 1,3-propanediol, ácido succínico, ácido itacónico y aceites microbianos ya se comercializan, mientras que el ácido acrílico, 1,4-butanediol, ácido 2,4- diaminobutírico, n-butanol, ácido fumárico, ácido 2,5-furandicarboxílico y el ácido adípico se encuentran en desarrollo (De Jong *et al.*, 2012).

En Colombia, además de las plantas de producción de etanol cuya producción se basa en caña, también se ha explorado a nivel experimental sobre combustión de biodiesel producido a partir de aceite de palma y de aceite de ricino (Botero *et al.*, 2012; Botero & Molina, 2010), producción de etanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos, por ejemplo, aquellos provenientes de la producción de yuca (Morales *et al.*, 2008) y de banano (Santa-María *et al.*, 2013; Zapata & Peláez, 2010), también de estos últimos se ha propuesto su activación con ácido fosfórico después de ser procesados en la producción de etanol para su posible utilización en control de emisiones en automóviles (Romero-Anaya *et al.*, 2011). A partir de plátano hartón se ha producido ácido cítrico (Velásquez *et al.*, 2010). También se encuentran estudios de diseño, tal es el caso del estudio desarrollado por Lobatón *et al.* (Lobatón *et al.*, 2011), en el que se modela y simula una columna de burbujeo para el crecimiento de microalgas considerando el tiempo de mezcla y la retención del gas.

En la tabla 10 se muestran los compuestos de interés que se desean obtener como carbohidratos, aceites, productos derivados de la lignina y biocombustibles, entre otros.

Tabla 10. Biorrefinería de biomasa lignocelulósica (Carvalho & Duarte, 2008).

Vía	Materia prima	Proceso principal	Productos
Bioquímica	Biomasa lignocelulósica.	Hidrólisis ácida, hidrólisis enzimática, fermentación, procesos catalíticos	Productos de valor agregado (azúcar, lignina), biocombustibles, calor y electricidad (lignina).
Termoquímica (gas de síntesis)	Biomasa lignocelulósica.	Gasificación, pirólisis.	Gas de síntesis, hidrocarburos líquidos y gaseosos.
Aceite	Plantas oleaginosas, soya, semillas de palma, canola.	Transesterificación.	Biodisel, glicerina, ácidos grasos.

5.1 Fermentación de jarabe para la producción de etanol

El término fermentación se utiliza para designar los cambios producidos en los compuestos orgánicos o inorgánicos (considerados como sustratos) por la acción de microorganismos, los cuales en un ambiente adecuado, crecen y se multiplican (producción de biomasa) al mismo tiempo que consumen el alimento y fabrican compuestos bioquímicos, resultado de su metabolismo (Gaviria, 2006).

Los jarabes utilizados en la fermentación provienen de la fase líquida obtenida de la hidrólisis de celulosa y hemicelulosa que contienen azúcares de seis carbonos (hexosas) y de cinco carbonos (pentosas), según la fuente del material lignocelulósico, el jarabe tendrá principalmente glucosa, xilosa, arabinosa, galactosa, manosa y ramnosa (Keshwani and Cheng, 2009).

Los microorganismos utilizados en la conversión de azúcares a etanol, deben cumplir con ciertas características para ser utilizado a nivel industrial como tener alto rendimiento y alta tolerancia al etanol, ser compatible a compuestos presentes en los jarabes y ser tolerante a altas concentraciones del sustrato. El rango de temperatura y pH, tasa de crecimiento, productividad, tolerancia osmótica, especificidad, estabilidad genética y tolerancia a inhibidores, son parámetros evaluados en el rendimiento de las fermentaciones que definen el microorganismo adecuado de acuerdo al jarabe a utilizar (Dien *et al.*, 2003).

En procesos industriales los microorganismos más utilizados en la transformación de azúcares a etanol son *Sacharomyces cerevisiae* y *Zymomonas mobilis*, capaces de fermentar fácilmente hexosas pero son incapaces de fermentar

xilosa (Keshwani and Cheng, 2009). Los microorganismos *E. coli* y *K. oxytoca* metabolizan naturalmente además de la glucosa, la arabinosa y xilosa, de tal manera que éstas cepas transforman todos los azúcares derivados de la lignocelulosa (Hahn-Hägerdal *et al.*, 2006). La construcción de cepas de *E. coli* para producir selectivamente etanol fue una de las primeras aplicaciones exitosas de la ingeniería metabólica. *E. coli*, como un biocatalizador para la producción de etanol, tiene capacidad para fermentar un amplio espectro de azúcares (Balat, 2011).

Las principales desventajas asociadas con el uso de cultivos de *E. coli* son el estrecho rango de pH para el crecimiento (6.0-8.0), la menor resistencia del cultivo en comparación con la levadura y la falta de datos sobre el uso de la masa de células *E. coli* residual como ingrediente en la alimentación animal es también un obstáculo para su aplicación (Dien *et al.*, 2003), (Lin and Tanaka, 2006). *K. oxytoca* es una bacteria entérica se encuentra en corrientes de papel y celulosa y alrededor de otras fuentes de madera, crece a pH de 5.0 y 35 °C (Dien *et al.*, 2003)

5.1.1 Técnicas de fermentación

El proceso de fermentación puede realizarse por lotes, lotes alimentados o continuo. La elección del procedimiento adecuado dependerá de las propiedades cinéticas del microorganismo, tipo de hidrolizado lignocelulósico y de los aspectos económicos del proceso (Chandel *et al.*, 2007).

La fermentación por lotes puede ser considerado como un sistema de cultivo cerrado con una cantidad inicial y limitada de nutrientes, que se inocula con microorganismos para permitir la fermentación. Es un método simple, en donde no se añade nada después de la inoculación a excepción del ácido o un álcali para el control de pH o de aire para procesos aeróbicos (Balat, 2011).

Las fermentaciones en reactores alimentados se usa ampliamente en aplicaciones industriales porque combinan las ventajas tanto del proceso por lotes y el proceso continuo. La principal ventaja de alimentación por lotes, comparado con la de lote, es la capacidad de aumentar la máxima concentración de células viables, prolongar el tiempo de vida del cultivo y permitir la acumulación del producto a una concentración superior. Este proceso permite el mantenimiento de las variables críticas del proceso (por ejemplo, temperatura, pH, y oxígeno disuelto) en niveles específicos a través de control de realimentación (Balat, 2011).

En el proceso continuo, la alimentación contiene los nutrientes necesarios que son bombeados continuamente de un recipiente agitado, en donde los

microorganismos son activados. El producto, que se toma de la parte superior del biorreactor, contiene etanol, células, y azúcar residual. El funcionamiento del proceso en continuo con alta densidad celular usando reactores con células recicladas es un medio eficaz para el aumento de la productividad. En el caso de levaduras, una sola etapa en un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) con reciclaje celular, funcionando con alta carga de biomasa (50-80 g de levadura / L) tiene una productividad de etanol de 30 a 40 g EtOH / L/ h (Balat, 2011).

Los sustratos provenientes de materiales lignocelulósicos para la producción de etanol contienen además de las hexosas, pentosas. Para la fermentación de este tipo de azúcares se han realizado investigaciones en diferentes microorganismos. A continuación se muestran algunos microorganismos utilizados para la producción de etanol a partir de diversos sustratos (Mariscal 2011).

Tabla 11. Principales microorganismos productores de etanol (Mariscal, 2011 y Kuhad *et al.*, 2011).

Microorganismo	Sustrato fermentables	Condiciones de fermentación
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Glucosa Fructosa Sacarosa Maltosa Matotriosa Galactosa Manosa	Anaeróbico 30-37 °C
<i>Schizosaccharomyces pombe</i>	Glucosa Fructosa Maltosa Sacarosa	Anaeróbico 30-35 °C
<i>Kluyveromyces marxianus</i>	Glucosa	Anaeróbico 40-45 °C
<i>Candida shehatae</i>	Glucosa Xilosa	Microaerofílico 20-31 °C
<i>Pichia stipitis</i>	Glucosa Xilosa	Microaerofílico 26-35 °C

Microorganismo	Sustrato fermentables	Condiciones de fermentación
<i>Pachisolen tannophilus</i>	Glucosa Xilosa Glicerol	Microaerofílico
<i>Zymomonas mobilis</i>	Glucosa Fructosa Sacarosa	Anaeróbico 30 °C
<i>Clostridium Thermocellum</i>	Glucosa Celulosa	Anaeróbico 55-65 °C
<i>Thermoanaerobacter thermosaccharolyticum</i>	Glucosa Xilosa	Anaeróbico 60 °C
<i>Escherichia coli</i> recombinante	Glucosa Xilosa Arabinosa	Anaeróbico

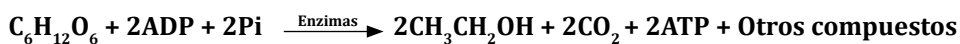
5.1 Fermentación de jarabe para la producción de etanol

El término fermentación se utiliza para designar los cambios producidos en los compuestos orgánicos o inorgánicos (considerados como sustratos) por la acción de microorganismos, los cuales en un ambiente adecuado, crecen y se multiplican (producción de biomasa) al mismo tiempo que consumen el alimento y fabrican compuestos bioquímicos, resultado de su metabolismo (Gaviria, 2006).

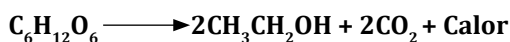
La fermentación alcohólica es el proceso bioquímico empleado más antiguamente con fines industriales y técnicos. Los productos más importantes que se obtienen con su ayuda son: pan, vino, cerveza, aguardiente y bebidas. Este proceso puede ser llevado a cabo por numerosos microorganismos anaerobios y facultativos, a partir de los azúcares presentes en distintas formas de biomasa (Martínez & Lopera, 2003). En general, las responsables de la fermentación alcohólica son las levaduras (diversas cepas de *S. cerevisiae*) que pueden sufrir múltiples subdivisiones de acuerdo con criterios morfológicos, tecnológicos o bioquímicos (Valdés, 2000).

Las materias primas usadas para la fabricación de alcohol son generalmente residuos vegetales ricos en hidratos de carbono. El usar como materia prima otros productos agrícolas depende del rendimiento económico de la operación.

Los sustratos más comúnmente empleados para las fermentaciones alcohólicas son carbohidratos de materiales naturales que contiene sacarosa, tales como caña de azúcar o melazas de remolacha, o sustratos que contienen glucosa, como materiales amiláceos o celulósicos después de su hidrólisis. Mediante la fermentación de cualquier material amiláceo que contenga un azúcar fermentable o un polisacárido que se pueda hidrolizar para proporcionar un azúcar fermentable, se puede obtener alcohol etílico (Valdés, 2000). La ecuación química de la fermentación alcohólica, establecida en 1815 por Gay-Lussac y válida en la actualidad, es la siguiente:



O más sencilla:



5.1.2 Estrategias de hidrólisis y fermentación

5.1.2.1 Hidrólisis y fermentación separadas (HFS)

En la configuración de la HFS el líquido de los reactores de hidrólisis es llevado por primera vez al reactor de fermentación de la glucosa. La mezcla es luego destilada para eliminar el etanol dejando la xilosa no convertida. En un segundo reactor, la xilosa se fermenta a etanol, y el bioetanol se destila de nuevo (Balat, 2011). La ventaja de la HFS es la capacidad para llevar a cabo cada paso en condiciones óptimas. La desventaja de este método es la inhibición de las enzimas celulasa y b-glucosidasa por la glucosa liberada durante la hidrólisis (Balat, 2011).

5.1.2.2 Sacarificación y fermentación simultáneas (SSF)

Es un proceso prometedor para la producción de bioetanol a partir de materiales lignocelulosicos (Bertilsson, *et al.*, 2009). Este proceso es a menudo eficaz cuando se combina con pretratamientos con ácido diluido o agua caliente. En el SSF, las celulasas y xilanasas convierten los polímeros de carbohidratos en azúcares fermentables. Estas enzimas son notoriamente susceptibles a la inhibición por los productos - glucosa, xilosa, celobiosa y otros oligosacáridos. Este

proceso tiene una mayor velocidad de hidrólisis, necesita baja carga de enzima, mayor rendimiento de etanol, menor el riesgo de contaminación, menor tiempo de proceso y menor volumen del reactor (Balat, 2011).

La SSF requiere condiciones compatibles de sacarificación y fermentación como el pH, temperatura y concentración de sustrato (Ballesteros, *et al.*, 2004). En muchos casos un pH menor de 5 y una temperatura mayor a 40 °C puede ser favorable para la hidrólisis enzimática pero desfavorable para la fermentación.

5.1.2.3 Conversión microbiana directa (DMC)

La conversión microbiana directa (DCM) combina la producción de celulasa, hidrólisis de celulosa y la fermentación de glucosa en un solo paso. Este proceso es atractivo al reducir el número de reactores, simplifica la operación y reduce el costo de los productos químicos (Balat, 2011). Las desventajas son los bajos rendimientos de etanol, causado por la formación de subproductos (lactato de etilo), baja tolerancia del microorganismo al etanol (3,5% w/v), y el limitado crecimiento del microorganismo en los jarabes hidrolizados (Zaldivar, *et al.*, 2001).

5.2 Productos de valor agregado

5.2.1 Producción de 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF)

A finales del siglo XIX comenzó la investigación en la producción y aplicación del 5-HMF, siendo de interés para los académicos y para las industrias químicas como las compañías azucareras (Lewkowski, 2001). Este tema está aún en desarrollo debido a la versatilidad del 5-HMF como compuesto intermediario para la industria, desde la química fina hasta la producción de biocombustibles. Algunas de sus compuestos derivados, como 2,5-furfurildiamina, 2,5-furfurildiisocianato y 5-hidroximetilfurfurildienéster, son apropiados para su uso como materias primas en la preparación de materiales poliméricos como poliésteres, poliamidas y poliuretano. También, el 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) y 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) son compuestos de interés derivados del 5-HMF. El primero, es de gran aplicación en la preparación de resinas, polímeros y fibras artificiales (Lewkowski, 2001), usado en la manufactura de espumas de poliuretano y poliésteres (Tong *et al.*, 2010). En cuanto al segundo, el 2,5-DMF, tiene gran potencial como biocombustible (Dumesic *et al.*, 2007).

El 5-HMF puede ser producido a partir de hexosas, polisacáridos y residuos industriales. De acuerdo con la figura 5, la reacción que toma lugar es una triple deshidratación de hexosas. Sin embargo, la síntesis de este compuesto es muy

compleja debido a que el 5-HMF es un producto intermedio en la reacción de producción de ácido levulínico y ácido fórmico desde azúcares. Adicionalmente, el 5-HMF puede polimerizarse en ácidos húmicos y por tanto disminuir su rendimiento (Lewkowski, 2001; Chang *et al.*, 2006; Girusita, 2007).

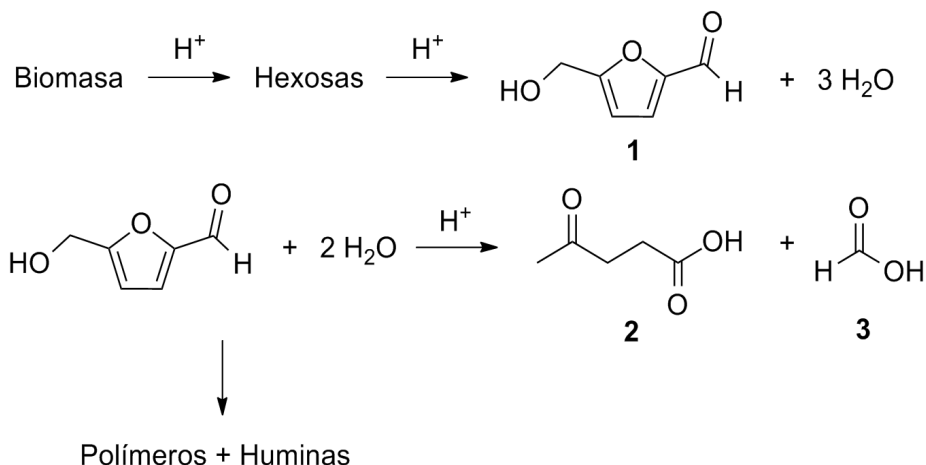


Figura 5. Reacciones de producción de 5-HMF (1) y de su degradación hacia ácido levulínico (2) y ácido fórmico (3) (Adaptado de Lewkowski, 2001).

- **Conversión de 5-hidroxitilfurfural (5-HMF) a 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF).** El 2,5-dimetilfurano puede ser utilizado como combustible o aditivo para la gasolina, gracias a cuatro características que lo hacen llamativo para este fin (Dumesic *et al.*, 2007):
 - Alta densidad energética, aproximadamente 40% mayor que el etanol (30 kJ/cm³), similar a la gasolina.
 - Temperatura de ebullición 20 K más alta que la del alcohol etílico (366 K comparado con 346 K).
 - Insoluble en agua (aproximadamente 2,3 g/L), lo que disminuye la contaminación del combustible con humedad absorbida del ambiente.
 - Menor consumo energético en su purificación. Debido a que no tiene un punto azeotrópico con el solvente en el que se produce, requiere cerca de 1/3 de la energía necesaria para purificar el etanol en solución acuosa.

En la figura 6 se presentan las reacciones para la producción de 2,5-DMF. En general, es un proceso de hidrogenólisis del 5-HMF, el cual consiste en dos reacciones en serie: hidrogenación y deshidratación. Las reacciones deben llevarse a cabo en presencia de un catalizador, puesto que el hidrógeno no es capaz de reaccionar con compuestos orgánicos a una velocidad apreciable a condiciones de temperatura y presión moderadas (Dumesic *et al.*, 2007).

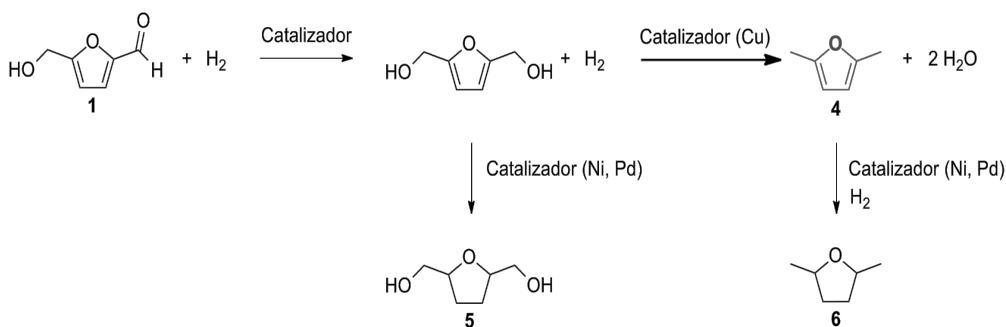


Figura 6. Reacciones de producción de 2,5-DMF (4) a partir de 5-HMF (1), incluyendo posibles hidrogenaciones hacia 2,5-bis (hidroximetil)furano (BHMF, 5) y 2,5-dimetiltetrahidrofurano (6) (Adaptado de Lewkowski, 2001).

A pesar de que el compuesto de interés es el 2,5-dimetilfurano, el BHMF, intermediario entre 5-HMF y 2,5-DMF, también es de atractivo para la industria química, pues es de gran aplicación en la preparación de resinas, polímeros y fibras artificiales (Lewkowski, 2001). También puede ser aplicado en la manufactura de espumas de poliuretano y poliésteres (Tong *et al.*, 2010).

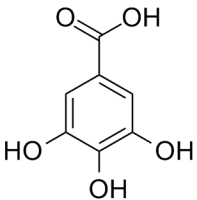
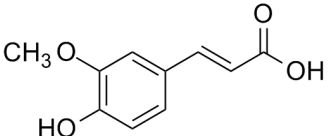
5.2.2 Productos derivados de la lignina

La fracción de lignina se caracteriza por ser un material polifenólico amorfo, generado por la copolimerización de tres monómeros fenil-propánicos denominados alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-cumarílico (Jolivet *et al.*, 2001 - Wang *et al.*, 2009). Dicho polímero tridimensional es altamente ramificado con una gran variedad de grupos funcionales que proporcionan centros activos para interacciones químicas y biológicas. Estos grupos funcionales incluyen los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos; lo que la convierte en el único recurso renovable en el mundo que contiene compuestos aromáticos (disponible en grandes volúmenes); por esta razón los los productos de la despolimerización de la lignina,

pueden ser utilizados como intermediarios para la obtención de moléculas con anillos aromáticos en su estructura (ej. compuestos fenólicos).

Teniendo en cuenta, que estos compuestos fenólicos son constituyentes de un gran número de productos y servicios altamente demandados por la sociedad: resina fenólica para la industria de abrasivos como esmeril, lija, fabricación de alquifenoles para aditivos de aceites lubricantes, adhesivos para la industria (madera, zapatera), resinas para laminados decorativos e industriales, curtientes inorgánicos y anilina, fabricación de nonilfenol y derivados etoxilados, barnices aislantes de conductores, abrasivos revestidos, aditivos conservadores en cosméticos, fabricación de baquelitas, losetas para pisos, fabricación de conservadores de maderas, resinas para la industria metalmeccánica, fabricación de colorantes, fabricación de bisfenol para resinas epóxicas y policarbonatos, y fabricación de caprolactama (nylon), entre otros; la lignina se convierte como una materia prima atractiva para la obtención de estos compuestos.

Tabla 12. Compuestos de alto valor agregado a partir de la lignina.

Compuesto	Representación	Usos
Ácido gálico		Aditivo para la industria alimenticia.
Ácido ferúlico		Industria alimenticia como precursor de la vainillina. Se emplea como antioxidante.

5.2.3 Productos derivados de la hemicelulosa

La hemicelulosa es el segundo polisacárido natural que se encuentra (entre un 20 y 35%) en la biomasa lignocelulósica. Está compuesta principalmente de pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (manosa, glucosa, galctosa), ácido glucurónico y residuos de ácido galacturónico; presenta menor peso molecular que la celulosa y menos ramificaciones. Los monosacáridos que conforman la hemicelulosa pueden emplearse para la síntesis de una variedad de compuestos de gran interés para la industria química (Mamman & Lee, 2008).

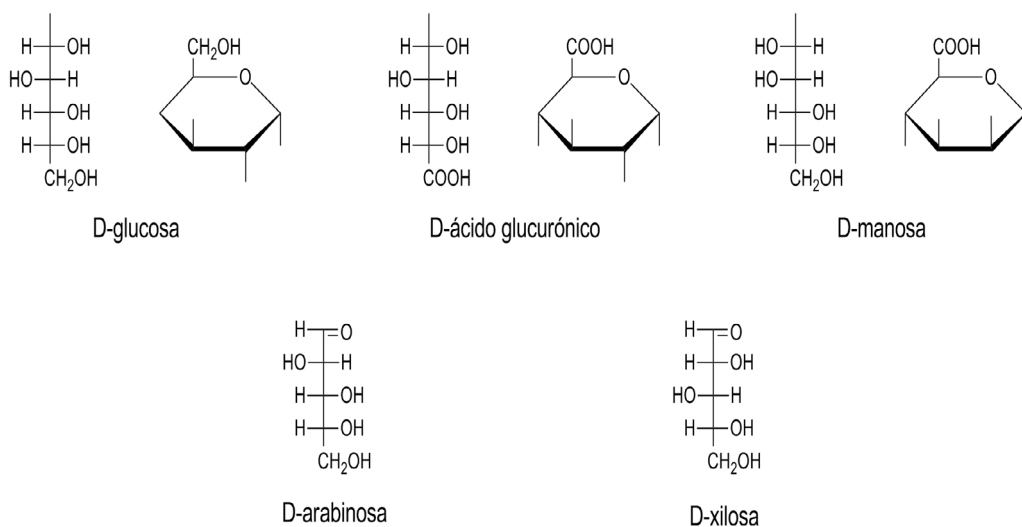
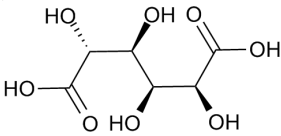
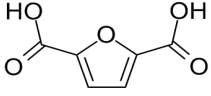
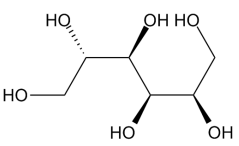


Figura 6. Monómeros de la hemicelulosa (Mamman & Lee, 2008).

Tabla 13. Productos de 5 y 6 unidades de carbono de alta valoración para la industria (Carvalho & Duarte, 2008).

Unidades de carbono	Compuesto	Representación	Usos
5	Ácido itacónico		Industria polimérica como copolímero, en la elaboración de resinas sintéticas, como compuesto intermedio.
	Ácido levulínico		Industria alimenticia como acidulante, farmacéutica, elaboración de polímeros.
5	Arabitol		Industria alimenticia como edulcorante artificial.
	Xilitol		Industria alimenticia como edulcorante en alimentos para pacientes con diabetes.

Unidades de carbono	Compuesto	Representación	Usos
6	Ácido glucárico		Producción de lactonas, las cuales se emplean como solventes, así como materia prima para la elaboración de nylon.
	2,5 ácido furandicarboxílico		Producción de polímeros aromáticos.
	Sorbitol		Industria cosmética y farmacéutica.

En esta sección se han mostrado algunas de las aplicaciones que se conocen para la biomasa lignocelulósica, entre ellas, la producción de etanol, que ya es una realidad a escala industrial. De igual forma, la biomasa lignocelulósica ofrece un gran abanico de productos potenciales de valor agregado. En algunos de los casos, como la producción de 2,5-dimetilfurano, aún falta profundizar en investigación para su aplicación comercial. Sin embargo, contando con la disponibilidad de biomasa lignocelulósica que Colombia tiene, se justifica el apoyo a la investigación y desarrollo de tecnologías para su aprovechamiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAD, S. & ALONSO, J.L. 1997. "Furfural from wood in catalyzed acetic acid media: A mathematical assessment". *Bioresource Technology* 62 (3), 115-122.
- ADSUL, M.G.; GHULE, J.E.; SHAIKH, H.; SINGH, R.; BASTAWDE, K.B.; GOKHALE, D.V., & VARMA, A.J. 2005. "Enzymatic hydrolysis of delignified bagasse polysaccharides". *Carbohydrate Polymers*, 62 (1), 6-10.
- AGUILAR, R. & RAMÍREZ, J.A. 2002. "Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse". *Journal of Food Engineering* 55 (4), 309-318.
- ALVIRA, P. & TOMÁS-PEJÓ, E. 2010. "Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review". *Bioresource Technology* 101 (13), 4851-4861.
- AWAFO, V.; CHAHAL, D. & SIMPSON, B. 2000. "Evaluation of combination treatments of sodium hydroxide and steam explosion for the production of cellulose system by two *T. reesei* mutants under solid state fermentation conditions". *Bioresource Technology* 73, 235-245.
- BALAT, M. 2011. "Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review". *Energy Conversion and Management* 52, 858-875
- BALLESTEROS, I.; OLIVA, J. & NEGRO, M. 2002. "Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural wasted (*Brassica carinata*) at different particule sizes". *Process Biochemistry* 38, 187-192.
- BANERJEE, G.; SCOTT-CRAIG, J.S., & WALTON, J.D. 2010. "Improving enzymes for biomass conversion: a basic research perspective". *Bioenergy Research*, 3 (1), 82-92.
- BOHÓRQUEZ, C. & HERRERA, S. 2005. *Determinación de las mejores condiciones de hidrólisis del banano verde de rechazo*. Tesis de grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Colombia.
- BONINI, C.; D`AURIA, M. & DI MAGGIO P. 2008. "Characterization and degradation of lignin from steam explosion of pine and corn stalk of lignin: The role of superoxide ion and ozone". *Industrial crops and products* 27, 182-188.
- BOTERO, M.L.; HUANG, Y.; ZHU, D.L.; MOLINA, A., & LAW, C. K. 2012. "Synergistic combustion of droplets of ethanol, diesel and biodiesel mixtures". *Fuel*, 94, 342-347. doi:10.1016/j.fuel.2011.10.049.
- BOTERO, M. L. & MOLINA, A. 2010. "Simulation of the evaporation of drops from palm and castor oil biodiesels based on physical properties - Simulación

- de la evaporación de gotas de biodiesel de palma y ricino según sus propiedades físicas". *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 56, 40-48.
- CANETTIERI, E. & ROCHA, G. 2007. "Evaluation of the Kinetics of Xylose Formation from Dilute Sulfuric Acid Hydrolysis of Forest Residues of *Eucalyptus grandis*". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (7), 1938-1944.
- CANO, N.A. & SUÁREZ, C.A. 2011. *Optimización de la hidrólisis enzimática de material lignocelulósico del banano*. Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación – Colciencias. Programa Jóvenes Investigadores e Innovadores "Virginia Gutiérrez de Pineda".
- CENICAFÉ. 2011. www.cenicafe.org (consultado noviembre de 2011).
- CAPARRÓS, S. & GARROTE, G. 2006. "Autohydrolysis of *Arundodonax* L., a Kinetic Assessment". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (26), 8909-8920.
- CARA, C., RUIZ, E., BALLESTEROS, M., MANZANARES, P., NEGRO, M.J., & CASTRO, E. 2008. "Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning". *Fuel*, 87 (6), 692-700.
- CARRASCO, F. & ROY, C. 1992. "Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass". *Wood Science and Technology* 26, 189-208.
- CARRASCO, J.; MARTÍNEZ, J. & PÉREZ, J. 1992. "La hidrólisis ácida como tecnología para el fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica (I y II)". *Ingeniería Química de España* 195-200, 261-268.
- CARVALHEIRO, F. & DUARTE, L. 2008. "Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments". *Journal of Scientific & Industrial Research* 67, 849-864.
- CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN DE ENERGÍA, 2010.
- CHANDEL, A. K., CHAN, E. S., RUDRAVARAM, R., NARASU, M. L., RAO, L. V., & RAVINDRA, P. 2007. "Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal". *Biotechnology and Molecular Biology Review*, 2(1), 14-32.
- CHANG, C.; MA, X., & CEN, P. 2006. "Kinetics of levulinic acid formation from glucose decomposition at high temperature". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14 (5), 708-712.
- CHOI, C. & MATHEWS, A. 1996. "Two-step acid hydrolysis process kinetics in the saccharification of low-grade biomass: 1. Experimental studies on the formation and degradation of sugars". *Bioresource Technology* 58 (2), 101-

106.

- CORMA, A., IBORRA, S., & VELTY, A. 2007. "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals". *Chemical reviews*, 107 (6), 2411-502. doi:10.1021/cr050989d.
- DAAR, R. ; HUANG, J. & MANESS, P. 2007. "Hydrogen production from the fermentation of corn Stoker biomass pretreated with a steam explosion process". *International Journal of hydrogenenergy* 32, 932-939.
- DE JONG, E., HIGSON, A., WALSH, P., & WELLISCH, M. 2012. "Bio-based Chemicals Value Added Products from Biorefineries". IEA Bioenergy, Task42 Biorefinery.
- DELGENES, J.P.; MOLETTA, R. & NAVARRO, J.M. 1996. "Effects of lignocellulose degradation products on ethanol fermentations of glucose and xylose by *Saccharomyces cerevisiae*, *Zymomonas mobilis*, *Pichia stipitis* and *Candida shehatae*". *Enzyme and microbial technology*, 19 (3), 220-225.
- DIEN B., COTTA M., JEFFRIES T. 2003. "Bacteria engineered for fuel ethanol production: current status". *Applied Microbiology Biotechnology*. 63, 258-266.
- DUMESIC, J.; ROMÁN-LESHKOV, Y. & BARRETT, C. 2007. "Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates". *Nature* 447, 982-985.
- EL HAGE, R. & CHRUSCIEL, L. 2010. "Effect of autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* on lignin structure and organosolv delignification. *Bioresource Technology* 101 (23), 9321-9329.
- ESCALANTE HERNÁNDEZ, H.; ORDUZ PRADA, J.; ZAPATA LESMES, H.J.; CARDONA RUIZ, M. C. & ORTEGA, DUARTE, M. 2010. *Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia* (p. 180).
- ESPITIA, H. 2010. *Aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación en reforzamiento de polímeros termoplásticos*. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias.
- FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J.; FELIZÓN, B. & RODRÍGUEZ, R. 2001. "Steam explosion of olive Stones: Hemicellulose solubilization and enhancement of enzymatic hydrolysis of cellulose". *Bioresource Technology* 79, 53-61.
- GÁMEZ, S. & GONZÁLEZ-CABRIALES, J. 2006. "Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid". *Journal of Food Engineering* 74 (1), 78-88.
- GÁMEZ, S. & RAMÍREZ, J. 2004. "Manufacture of Fermentable Sugar Solutions from

- Sugar Cane Bagasse Hydrolyzed with Phosphoric Acid at Atmospheric Pressure". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (13), 4172-4177.
- GAN, H. & ALLEN, S. 2003. "Kinetic dynamics in heterogeneous enzymatic hydrolysis of cellulose: an overview, an experimental study and mathematical modeling". *Process Biochemistry* 38, 1003-1018.
- GARROTE, G. 2001. *Estudio del procesamiento hidrotérmico de materiales lignocelulósicos*. Departamento de Ingeniería Química. Ourense, Universidad de Vigo. Tesis Doctoral.
- GARZÓN, H. & OROZCO, D. 2006. *Hidrólisis enzimática del material lignocelulósico de la planta de banano y su fruto*. Tesis de pregrado. Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín, Colombia.
- GAVIRIA J.A. 2006. *Revisión bibliográfica del rendimiento de diferentes cepas modificadas genéticamente en la producción de etanol*. Programa especial de trabajo académico. Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Colombia.
- GEDDES, C. & PETERSON, J. 2010. "Optimizing the saccharification of sugar cane bagasse using dilute phosphoric acid followed by fungal cellulases". *Bioresource Technology* 101 (6), 1851-1857.
- GIRISUTA, B. 2007. "Kinetic Study on the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Levulinic Acid". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (6), 1696-1708.
- GRANDA, D.; MEJÍA, A. & JIMÉNEZ, G. 2005. "Utilización de residuos de plátano para la producción de metabolitos secundarios por fermentación en estado sólido con el hongo *Lentinus crinitus*". *Vitae*, 12, 13-20.
- HAHN-HÄGERDAL, B. & PALMQVIST, E. 2000. "Fermentation of linocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition". *Bioresource Technology*. 74, 25-33.
- HAHN-HÄGERDAL, B., GALBE, M., GORWA-GRAUSLUND, M. F., LIDÉN, G., & ZACCHI, G. 2006. "Bio-ethanol—the fuel of tomorrow from the residues of today". *Trends in biotechnology*, 24(12), 549-556.
- HAMELINCK, C. & HOOIJDONK, G. 2005. "Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy* 28, 384-410.
- HARI KRISHNA S.; PRASANTHI K.; CHOWDARY G. & AYYANNA, C. 1998. "Simultaneous saccharification and fermentation of pretreated sugar cane leaves to ethanol". *Process Biochem.* 33, 825-830.

- HERRERA, A. & TÉLLEZ-LUIS, S. 2003. "Production of Xylose from Sorghum Straw Using Hydrochloric Acid". *Journal of Cereal Science* 37 (3), 267-274.
- , 2004. "Effect of the hydrochloric acid concentration on the hydrolysis of sorghum straw at atmospheric pressure". *Journal of Food Engineering* 63 (1), 103-109.
- HOOVER, R. 2000. "Acid-treated starches". *Food Reviews International* 16 (3), 369-392.
- JOLIVETA, C.; GUILLET, B.; KARROUMB, M.; ANDREUX, F.; BERNOUXD, M. & ARROUAYSA, D. 2001. "Les phénols de la lignine et le 13C, traceurs de l'origine des matières organiques du sol ». In *Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences*, 651-657
- JUNG, Y. & KIM, J. 2011. "Ethanol production from oil palm trunks treated with aqueous ammonia and cellulose". *Bioresource Technology* 102 (15), 7307-7312.
- KAAR, W.; GUTIERREZ, C. & KINOSHITA, C. 1998. "Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol". *Biomass and Bioenergy* 14, 277-287.
- KAYLEN, M., VAN DYNE, D. L., CHOI, Y. S., & BLASE, M. 2000. "Economic feasibility of producing ethanol from lignocellulosic feedstocks". *Bioresource Technology*. 72(1), 19-32.
- KAHAR, P. & TAKU, K. 2010. "Enzymatic digestion of corncobs pretreated with low strength of sulfuric acid for bioethanol production". *Journal of Bioscience and Bioengineering* 110 (4), 453-458.
- KESHWANI D., CHENG J. 2009. "Switchgrass for bioethanol and other value-added applications: a review". *Bioresource Technology*. 100(4),1515-1523.
- KIM S.B. & LEE Y.Y. 2002. "Diffusion of sulphuric acid within lignocellulosic biomass particles and its impact on dilute-acid pretreatment". *Bioresource Technology*. 83,165-171.
- KUHAD; RAMESH, CHANDER; GUPTA; RISHI; KHASA; YOGENDER, PAL; SINGH; AJAY & ZHANG, PERCIVAL, Y.H. 2011. "Bioethanol production from pentose sugars: Current status and future prospects". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 4950-4962.
- KUROSUMI, A.; SASAKI, C. & KUMADA. 2007. "Novel extraction method of antioxidant compounds from *Sasapalmata* (Bean) Nakai using steam explosion". *Process Biochemistry* 42, 1449-1453.
- LARSSON, S.; PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B.; TENGBORG, C.; STENBERG, K;

- ZACCHI, G. & NILVEBRANT, N.O. 1999. "The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood". *Enzyme and Microbial Technology*, 24 (3), 151-159.
- LAVARACK, B. & GRIFFIN, G. 2002. "The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products". *Biomass and Bioenergy* 23 (5), 367-380.
- LEWANDOWSKI, I.; CLIFTON-BROWN, J.C.; SCURLOCK, J.M.O., & HUISMAN, W. (2000). "Miscanthus: European experience with a novel energy crop". *Biomass and Bioenergy*, 19 (4), 209-227.
- LEWKOWSKI, J. 2011. "2Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives", *ARKIVOC* (i) 17-54.
- LI, J., HENRIKSSON, G. & GELLERSTEDT, G. 2007. "Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion". *Bioresource technology* 98, 3061- 3068.
- LIN, Y., & TANAKA, S. 2006. "Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects". *Applied microbiology and biotechnology*, 69(6), 627-642.
- LOBATÓN, H.F.; SUÁREZ, C.A., & MOLINA, A. 2011. "CFD-Facilitated Flow Field Analysis of Bubble Columns with Concentric Plates for Biological Applications". *Chemical Engineering & Technology*, 34 (9), 1490-1496. doi:10.1002/ceat.201000453.
- MAMMAN, A. & LEE, J. 2008. "Furfural: Hemicellulose/xylose derived biochemical". *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2 (5), 438-454.
- MARISCAL MORENO, J.P. 2011. *Evaluación y selección de microorganismos para la producción de etanol a nivel industrial*. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales.
- MARTÍNEZ, A.A & LOPERA, L. 2003. *Evaluación del rendimiento de etanol en una fermentación continua con Zymomonas mobilis*. Trabajo de grado. Escuela de Proceso y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Colombia.
- MEMBRILLO, I.; SÁNCHEZ, C.; MENESES, M.; FAVELA, E. & LOERA, O. 2011. "Particle geometry affects differentially substrate composition and enzyme profiles by *Pleurotus ostreatus* growing on sugar cane bagasse". *Bioresource technology*, 102 (2), 1581-1586.
- MESA, L. & GONZÁLEZ, E. 2011. "Comparison of process configurations for etha-


-
- nol production from two-step pretreated sugarcane bagasse". *Chemical Engineering Journal* 175 (0), 185-191.
- MENESES, M; AGATÓN, L. & MEJÍA, L. 2010. "Aprovechamiento industrial de residuos de cosecha y poscosecha del plátano en el departamento de Caldas". *Revista Educación en Ingeniería*, 5 (9), 128-139.
- MILLATI, R.; NIKLASSON, C. & TAHERZADEH, M.J. 2002. "Effect of pH, time and temperature of overliming on detoxification of dilute-acid hydrolyzates for fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*". *Process Biochemistry*, 38 (4), 515-522.
- MITTAL, A. 2006. *Kinetics of hemicellulose extraction during autohydrolysis of sugar maple wood*. Faculty of Paper and Bioprocess Engineering. State University of New York, Syracuse, New York. PhD Thesis.
- MORALES, S. ; ÁLVAREZ, H. & SANCHEZ, C. 2008. "Dynamic models for the production of glucose syrups from cassava starch". *Food and Bioproducts Processing*, 86 (1), 25-30. doi:10.1016/j.fbp.2007.10.011
- MORINELLY, J. & JENSEN, J. 2009. "Kinetic Characterization of Xylose Monomer and Oligomer Concentrations during Dilute Acid Pretreatment of Lignocellulosic Biomass from Forests and Switchgrass". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (22), 9877-9884.
- NABARLATZ D.; EBRINGEROVA, A. & MONTANE D. 2007. "Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides". *Carbohydrate Polymers* 69 (1), 20-28.
- NEGRO, M.; MANZANARES, P.; OLIVA, J. & BALLESTEROS, I. 2003. "Changes in various physical/Chemical parameters of *Pinus pinaster* wood alter steam explosion pretreatment". *Biomass and Bioenergy* 25, 301-308.
- OBEROI, H.S., SANDHU, S.K. & VADLANI, P.V. 2012. "Statistical optimization of hydrolysis process for banana peels using cellulolytic and pectinolytic enzymes". *Food and Bioproducts Processing*, 90 (2), 257-265.
- OLIVA, J.M. 2003. *Efecto de los productos de degradación originados en la expansión por vapor de biomasa de chopo sobre *Kluyveromyces marxianus**. Memoria presentada para optar al grado de Doctor, Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España. ISBN: 84-669-1709-8.
- ÖHGREN, K.; BURA, R.; SADDLER, J. & ZACCHI, G. 2007. "Effect of hemicellulose and lignin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover". *Bioresource Technology*, 98 (13), 2503-2510.
- PABÓN, I. & OSPINA, L. 2009. *Planteamiento de una estrategia de experimentación*

-
- al interior del grupo de bioprocesos y flujos reactivos de la Universidad Nacional.* Tesis de grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
- PELAEZ D., C., Y RESTREPO G., A. 2004. "Compostaje y uso en previvero de subproductos de la palma de aceite". Presentación AMBISA S.A.
- QUINTANA, G.; VELÁSQUEZ, J.; GANAN, P. & BETANCOURT, S. 2006. *Pretratamiento con vapor del raquis del banano para producir tableros de fibras sin resina sintética.* Tesis de grado, Facultad de Ingeniería, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia.
- REIS, L.H.; RODRIGUES, A.O.; MUSSATTO, S.I.; GONÇALVES, A.R. & ROCHA, G.J. 2007. *Hidrólisis enzimática de la celulosa obtenida a partir del pseudotrunko de la bananera pretratada con solución de ácido sulfúrico.* Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Depto. de Biotecnología.
- RIVERS D.B. & EMERT G.H. 1988. "Factors affecting the enzymatic hydrolysis of bagasse and rice straw". *Biol. Waste* 26, 85-95.
- ROBERTO, I.C. & MUSSATO, S.I. 2004. "Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review". *Bioresource Technology* 93, 1-10.
- RODRÍGUEZ, N. & JARAMILLO C. 2005. Cultivo de hongos comestibles del género *Pleurotus* sobre residuos agrícolas de la zona cafetera. Boletín Técnico No. 27, Cenicafé, 56 pp.
- RODRIGUEZ, N. & ZAMBRANO, D.A. 2010. Los subproductos del café: Fuente de energía renovable. Avances técnicos 393, Cenicafé, 8pp.
- ROMERO, I. & RUIZ, E. 2010. "Acid hydrolysis of olive tree biomass". *Chemical Engineering Research and Design* 88 (5-6), 633-640.
- ROMERO-ANAYA, A.J.; MOLINA, A.; GARCIA, P., RUIZ-COLORADO, A.A.; LINARES-SOLANO, A. & SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C. 2011. "Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants". *Biomass and Bioenergy*, 35 (3), 1196-1204. doi:10.1016/j.biombioe.2010.12.007
- ROTH, A.M.; SAMPLE, D.W.; RIBIC, C.A.; PAINE, L.; UNDERSANDER, D.J. & BARTELT, G.A. 2005. "Grassland bird response to harvesting switchgrass as a biomass energy crop". *Biomass and Bioenergy* 28 (5), 490-498. doi:10.1016/j.biombioe.2004.11.001
- SANTA-MARÍA, M.; RUIZ-COLORADO, A.A.; CRUZ, G. & JEOH, T. 2013. "Assessing the Feasibility of Biofuel Production from Lignocellulosic Banana Waste in

- Rural Agricultural Communities in Perú and Colombia”. *BioEnergy Research* 6 (3), 1000-1011. doi:10.1007/s12155-013-9333-4.
- SAEMAN, J. 1945. “Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature”. *Industrial & Engineering Chemistry* 37 (1), 43-52.
- SÁNCHEZ, O. & CARDONA, C. 2005. “Producción Biotecnológica de alcohol carburante I: Obtención a partir de diferentes materias primas”. *Interciencia* 30 (11), 671-678.
- SHEVCHENKO, S.; CHANG, K. & ROBINSON, J. 2000. “Optimization of monosaccharide recovery by post hydrolysis of the water soluble hemicellulose component after steam explosion of softwood chips”. *Bioresource technology* 72, 207-211.
- SUN, X.; XU, F.; SUN, R.; FOWLER, P.; BAIRD M. & WANG, Y. 2004. “Characteristics of degraded lignins obtained from steam exploded wheat straw”. *Polymer Degradation and Stability* 86, 245-256.
- SUN, Y. & CHENG, J. 2002. “Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review”. *Bioresource Technology* 83, 1-11.
- SYVERUD, K.; CHINGA-CARRASCO, G.; TOLEDO, J. & TOLEDO, P.G. (2011). “A comparative study of *Eucalyptus* and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils”. *Carbohydrate Polymers*, 84 (3), 1033-1038.
- TAHERZADEH, M. & KARIMI, K. 2007. “Acid hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic material: A review”. *Bioresources* 2 (3), 472-499.
- TASIC, M. & KONSTANTINOVIC, B. 2009. “The acid hydrolysis of potato tuber mash in bioethanol production”. *Biochemical Engineering Journal*, 43 (2), 208-211.
- TENGERDY R.P. & SZAKACS, G. 2003. “Bioconversion of lignocellulose in solid substrate fermentation”. *Biochem. Eng. J.* 13, 169-179.
- TÉLLEZ-LUIS, S. & RAMÍREZ, J. 2002. “Mathematical modelling of hemicellulosic sugar production from sorghum straw”. *Journal of Food Engineering* 52 (3), 285-291.
- TOMASIK, P. & SCHILLING, C. 2004. “Chemical modification of starch. Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry”. *EL Sevier Inc*, 176-316.
- TONG, X.; MA, Y., & LI, Y. 2010. “Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes”. *Applied Catalysis A: General*, 385 (1), 1-13.

-
- TORRES, R., GIRÓN, E., RINCÓN, F., DELGADO, J., 2013. Minianuario Estadístico 2013. Fedepalma, http://fedepalma.portalpalmero.com/bigdata/fedepalma/pdf/minianuario_estadistico_2013.pdf, p. 55.
- TRIANA, C.F. & J.A. QUINTERO, *et al.* 2011. "Analysis of coffee cut-stems (CCS) as raw material for fuel ethanol production". *Energy* 36 (7), 4182-4190.
- VALDÉS, B.E. 2000. *Obtención de etanol a partir de la fermentación de plátano maduro*. Trabajo de grado. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Facultad de Ciencias Agropecuarias; Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración, Programa de especialización en Ciencia y Tecnología de Alimentos. p. 39-41.
- VALENCIA, N. & TÓRREZ, L. 2004. *Hidrólisis enzimática de banano verde de rechazo. Tesis de pregrado*. Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Colombia.
- VÁZQUEZ, M. & OLIVA, M. 2007. "Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: Evaluation of furfural production". *BioresourceTechnology* 98 (16), 3053-3060.
- VELÁSQUEZ, J.; FERRANDO, F. & SALVADO, J. 2003. "Effects of kraft lignin addition in the production of binderless fiberboard from steam exploded *Miscanthus sinensis*". *Industrial Crops and products* 18, 17-23.
- VELÁSQUEZ, J.A.; BELTRÁN, D.; PADILLA, L. & GILDARDO, G. 2010. "Obtención de ácido cítrico por fermentación con *Aspergillus niger* utilizando sustrato de plátano dominico hartón (musa aab simmonds) maduro. Obtaining of citric acid through fermentation with *aspergillus niger* using". *Revista Tumbaga*, 5, 135-147.
- VIOLA, E., CADINALE, M., SANTARCANGELO, R., VILLONE, A. & ZIMBARDI, F. 2007. "Ethanol from the grass via steam explosion and enzymatic hydrolysis". *Biomass and Bioenergy*, 32 (7), 613-618.
- WOJCIECHOWSKI, A. & NITSCHKE, S. 2002. "Acid and enzymatic hydrolysis to recover reducing sugars from cassava bagasse: an economic study". *Brazilian Archives of Biology and Technology* 45, 393-400.
- YÁÑEZ, R. & J.L. ALONSO, *et al.* 2006. "Enzymatic saccharification of hydrogen peroxide-treated solids from hydrothermal processing of rice husks". *Process Biochemistry* 41(6), 1244-1252.
- YÁÑEZ, R. & ROMANÍ, A. 2009. "Processing of *Acacia dealbata* in Aqueous Media: First Step of a Wood Biorefinery". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (14), 6618-6626.


- WANG, M.; LEITCH, M. & XU, C. 2009. "Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins". *European Polymer* 4, 3380-3388.
- WANG, K., JIANG, J.X., XU, F., & SUN, R C. 2009. "Influence of steaming explosion time on the physic-chemical properties of cellulose from *Lespedeza* stalks (*Lespedeza crytobotrya*). *Bioresource technology*, 100 (21), 5288-5294.
- ZALDIVAR J, NIELSEN J, OLSSON L. 2001. "Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration". *Applied microbiology and biotechnology*, 56(1-2), 17-34
- ZAPATA, A.M., & PELÁEZ, C. 2010. "Producción en continuo de etanol a partir de banano de rechazo (cáscara y pulpa) empleando células inmovilizadas". *Revista Tumbaga* 5, 49-60.
- ZIMBARDI, F.; VIOLA, E.; NANNA, F.; LAROCCA, E.; CARDINALE, M. & BARISANO, D. 2007. "Acid impregnation and steam explosion of corn stover in batch processes". *Industrial Crops and Products* 26, 195-206.



La biomasa de tipo lignocelulósica tiene un potencial importante para la producción no solo de energía sino de otros productos de mayor valor agregado, y por lo tanto es una alternativa para países tropicales cuyas condiciones ambientales favorecen la generación de la misma. La búsqueda de alternativas para estos materiales constituye una responsabilidad no solo de la academia sino también del Estado y los sectores productivos, con el fin de brindar otras posibilidades a la actividad agroindustrial del país, en un marco que garantice el desarrollo sostenible de los recursos naturales.

En este contexto, el libro *Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia*, divulga trabajos realizados por reconocidos grupos de investigación en el país, orientados hacia el aprovechamiento de biomasa vegetal de productos como arroz, fique, caña de azúcar, palma de aceite y plátano, entre otros, de alta disponibilidad en Colombia. Este libro constituye, además, una invitación a consolidar grupos de trabajo alrededor de la temática que permitan el planteamiento de procesos factibles que conduzcan al fortalecimiento de la economía del país mediante el procesamiento de la biomasa.

www.utadeo.edu.co



ISBN 978-958-725-152-4



9 789587 251524