

La vaina del algarrobo como nueva materia prima para la producción de bioetanol



Sergio Sánchez-Segado

Luis Javier Lozano-Blanco

Antonia Pérez-De Los Ríos

Francisco José Hernández-Fernández

Carlos Godínez-Seoane

Diego Juan-García

Dr. por la Universidad Politécnica de Cartagena

Dr. Ingeniero Industrial

Dra. por la Universidad de Murcia

Dr. por La Universidad De Murcia

Dr. en Ciencias Químicas

Dr. en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA. Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental. Campus Muralla, c/ Doctor Fleming, s/n - 30202 Cartagena (Murcia). Tfno: +34 968 326407. ssegado@upct.es

Recibido: 20/06/2011 • Aceptado: 05/09/2011

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/4289>

CAROB POD AS A NOVEL FEEDSTOCK FOR THE PRODUCTION OF BIOETHANOL

ABSTRACT

• Due to the progressive depletion of fossil energetic sources and the increase in greenhouse gas emissions, new research are focusing in biofuels development mainly these feedstocks which are not competitive with animal or human feeding.

In this work, carob pod is suggested as a new feedstock for bioethanol production.

A techno-economic study and life cycle assessment of the production process have been done.

• Key words: bioethanol, carob, biofuel, life cycle assessment.

RESUMEN

Como consecuencia del progresivo agotamiento de las materias primas energéticas de origen fósil y a la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, se ha fomentado la investigación y el desarrollo de los biocombustibles obtenidos a partir de materias primas vegetales. Dichas materias primas han de cumplir con unos requisitos de sostenibilidad y preferiblemente no han de competir con otras aplicaciones derivadas de la alimentación humana o animal.

En este estudio se propone la vaina del algarrobo como una nueva materia prima para la producción de bioetanol, para lo cual se ha realizado una evaluación técnico-económica, así como su análisis de ciclo de vida con el objetivo de estimar las emisiones de gases de efecto invernadero generadas en su producción.

Palabras clave: bioetanol, algarroba, biocombustible, análisis del ciclo de vida.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la sociedad se está enfrentando a un agotamiento progresivo

de las materias primas fósiles necesarias para la producción de combustibles, así como a un deterioro medioambiental en forma de emisiones de gases de efecto invernadero como consecuencia de la utilización de dichos combustibles fósiles. Por estos motivos, es necesario buscar e implementar nuevas tecnologías que permitan abastecer la demanda energética y que, a su vez, sean más respetuosas con el medioambiente. Dentro de esta reciente tendencia, la obtención de biocombustibles a partir de materias primas vegetales se presenta como una prometedora solución energética y medioambiental en el sector del transporte [1]. El bioetanol se consume en España a través de ETBE, que es un aditivo añadido a las gasolinas para aumentar su índice de octano.

La *Unión Europea*, ha marcado como objetivo para el año 2020 que los biocombustibles participen en un 10% en el sector del transporte, pero dichos biocombustibles deberán reunir unos requisitos de sostenibilidad [2]: (i) los biocombustibles no se podrán fabricar a partir de materias primas vegetales obtenidas de tierras con alta biodiversidad y (ii) para el año 2017, las instalaciones existentes y las nuevas instalaciones, deberán tener una reducción de emisiones

de gases de efecto invernadero de un 50% y de un 60% respectivamente, en comparación con los combustibles fósiles.

Se espera que los objetivos marcados por la Unión Europea fomenten la industria del bioetanol española que en los últimos años ha experimentado crecientes dificultades para utilizar su capacidad industrial debido a una reducción del 30% de sus exportaciones en el mercado europeo causadas por la llegada de importaciones de terceros países y por el aumento de la capacidad instalada en muchos de ellos [3].

Los biocombustibles se han obtenido tradicionalmente de materias primas que son utilizadas para alimentación tanto humana como animal. De ahí la controversia suscitada por el fomento en el uso de los biocombustibles en los últimos años a partir de cereales. Por este motivo, actualmente las líneas de investigación orientadas a la producción de biocombustibles, se están focalizando en la búsqueda de materias primas alternativas tales como residuos lignocelulósicos y agrícolas, así como las microalgas [4].

El algarrobo es un árbol característico de la cuenca mediterránea, en España su producción se localiza principalmente en Valencia, Tarragona, Islas Baleares, Murcia y algunas comunidades de Andalucía. Su cultivo está en retroceso y actualmente la principal aplicación de la vaina, es como alimento para el ganado, debido a su alto contenido en carbohidratos (40-50% p/p) (glucosa, sacarosa y fructosa).

Los carbohidratos presentes en la vaina son susceptibles de ser transformados en otros productos de mayor valor añadido mediante reacciones químicas o bioquímicas; por este motivo, en el presente trabajo, se ha realizado el estudio de la vaina del fruto del algarrobo como una nueva materia prima para la fabricación de bioetanol, y así revitalizar el cultivo de esta especie vegetal. Para ello, se ha llevado a cabo una evaluación técnica y económica del proceso de producción, así como la cuantificación de las emisiones de gases de efecto invernadero originadas en el mismo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. EXTRACCIÓN Y FERMENTACIÓN DE LOS EXTRACTOS AZUCARADOS

Los ensayos de extracción se realizaron empleando 50 g. de vaina triturada (tamaño medio de 0,57 mm), sobre la cual se añadió la cantidad de agua necesaria según la relación líquido/sólido (L/S) deseada. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y con la agitación mecánica necesaria para mantener una mezcla homogénea [5]. A intervalos regulares de tiempo se tomaron muestras que tras ser filtradas se utilizaron para medir el contenido en azúcares totales mediante el método de *Luff-Schoorl* [6].

La fermentación de los extractos se llevó a cabo en un fermentador de 3 l. El medio de fermentación se suplementó

mediante una serie de nutrientes inorgánicos (3,2 g/l de fosfato amónico, 1 g/l de sulfato potásico y 1,8 g/l de sulfato magnésico). Como biocatalizador de la reacción, se empleó el microorganismo *S. cerevisiae* proporcionado por la empresa S.I. Lessafre (Lessafre Group, Francia) en concentración variable. El proceso se llevó a cabo a una temperatura de 35°C, pH comprendido entre 3,5 – 4 y una velocidad de agitación de 125 r.p.m.

El contenido alcohólico se analizó mediante cromatografía gaseosa utilizando una columna HP-INNOWAX (30 m x 0,53 mm x 0,25 mm); el programa de temperatura seguido en el análisis fue de 28°C, 6 min; 15°C/min, 200°C; 200°C, 2 min.; split 1/50 y temperaturas del inyector y detector de 200 y 260°C respectivamente. Como método complementario de análisis, el crecimiento del microorganismo se siguió mediante conteo en una cámara de *Neubauer* utilizando un microscopio *Olympus* 2000 [7-8].

2.2. EVALUACIÓN ECONÓMICA

Según los datos proporcionados por la empresa *Mondial Carob Group*, la producción nacional anual de vaina de algarrobo para el año 2010 se cifra en 71000 t. Por este motivo se consideró adecuado realizar el diseño de una hipotética planta con capacidad de procesar 68000 t anuales de vaina de algarrobo, con una producción de 15053 t anuales de etanol, situada en Valencia. El coste de los equipos principales se ha estimado siguiendo la metodología indicada por Branán [9] y Peters *et al.* [10], actualizando su coste al año 2010 mediante la utilización del índice Marshall & Shift [11]. El coste de la inversión necesaria se ha calculado siguiendo las directrices indicadas por Brown [12]. En la Figura 1, se presenta en forma de diagrama de bloques el proceso propuesto para la obtención de bioetanol a partir de la vaina del algarrobo.

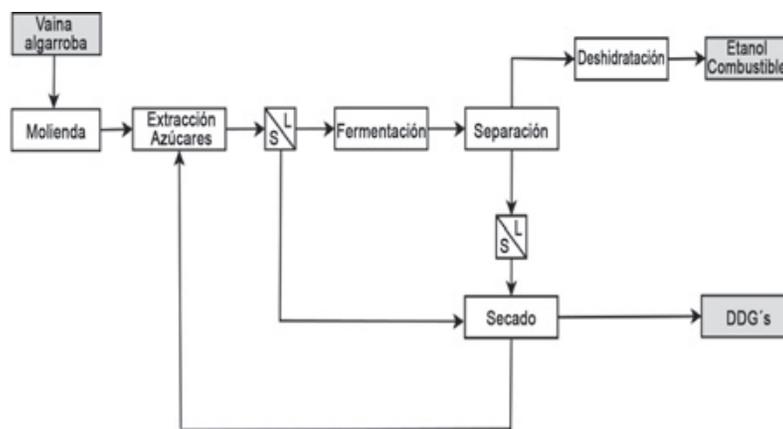


Figura 1: Esquema del proceso propuesto

Uno de los factores clave a la hora de plantear el diseño industrial de la planta es el escalado del bioreactor. Éste se realizó siguiendo el criterio de potencia volumétrica constante [13]. Otros aspectos a considerar son la eliminación del calor generado en la fermentación y el control del CO₂ disuelto en el medio de fermentación. Según Zhang *et al.* [14], cuando

la presión de CO_2 disuelto se sitúa entre 0,1 MPa y 0,3 MPa la fermentación se realiza sin que se observen diferencias significativas en el rendimiento de conversión a etanol tanto a escala de laboratorio como a escala industrial. Para evitar una excesiva presión de CO_2 se ha tenido en cuenta, tanto en el diseño como en los costes, un sistema de purga.

2.3. CÁLCULO DE EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO

Se cuantificaron las emisiones de gases de efecto invernadero derivadas del cultivo del algarrobo incluyendo la producción de fertilizantes [15] y el consumo de combustible asociado a las operaciones agrarias [16]. También se incluyeron las emisiones debidas al transporte tanto por carretera como marítimo de la materia prima a la planta situada en Valencia. Las distancias calculadas fueron: Murcia-Valencia (215 km), Tarragona-Valencia (265 km), Ibiza-Valencia (179 km) y de 50 km para la vaina producida en Valencia y alrededores. Para el transporte de los fertilizantes a la zona de cultivo se consideró una distancia media de 50 km y de 20 km para el transporte del etanol producido a los centros de distribución. Para estimar las emisiones generadas en el transporte se consultaron la base de datos BUWAL 20 contenida en el programa SIMAPRO 7.1 y las directrices indicadas en IPCC [17].

Cuando se analizan procesos en los cuales además del producto de interés se obtienen otros subproductos, la norma ISO 14040 [18] aconseja realizar una extensión de los límites del sistema con el objeto de incluir las cargas ambientales correspondientes a dicho subproducto y restar las cargas ambientales que se producen en un sistema alternativo que proporciona el mismo servicio que el subproducto considerado [19].

Así, las semillas contenidas en la vaina tienen un alto valor en la industria alimentaria, a partir de las cuales se obtiene la goma de garrofin. Por extensión de los límites del sistema se ha considerado una sustitución equivalente de goma Xanthana producida a partir de almidón de trigo.

De la producción de etanol, se obtienen DDG's (sólido residual procedente del proceso de extracción de azúcares con una humedad del 10%), que sustituiría a una producción equivalente de trigo para alimentación animal y la electricidad generada por los sistemas auxiliares de la planta sustituirían a una cantidad equivalente de energía eléctrica generada por una turbina de gas natural.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. EXTRACCIÓN Y FERMENTACIÓN DE LOS EXTRACTOS AZUCARADOS.

Para analizar el efecto de la relación vaina de algarrobo (S) a agua (L) en la eficiencia de la extracción de azúcares, la etapa de extracción se llevó a cabo a temperatura ambiente empleando diferentes relaciones S/L (desde 4.67 a 38.46) (Figura 2).

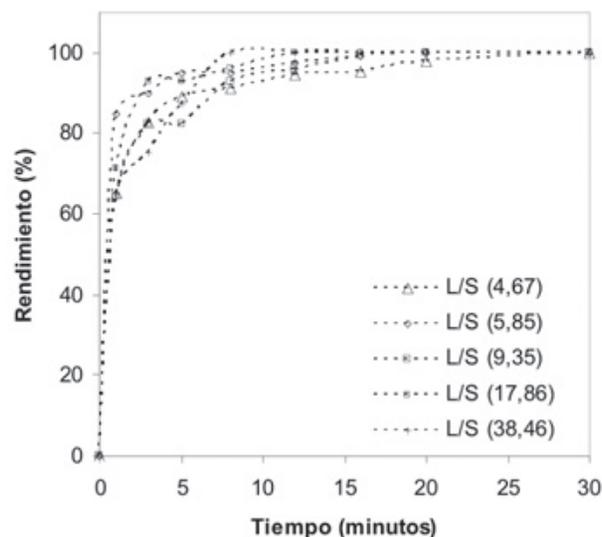


Figura 2: Evolución temporal del rendimiento de extracción en función de la relación L/S

Tal y como se observa en la Figura 2, se consiguió la extracción casi cuantitativa de los azúcares contenidos en la vaina de algarroba a tiempos cortos (menos de 30 min), lo cual permitiría la aplicación industrial de este proceso de manera sencilla. Puede observarse en esta figura como al aumentar la relación L/S, aumenta la velocidad de extracción. Sin embargo, valores elevados de dicha relación conducirían a disoluciones muy diluidas. En la práctica industrial conviene que los extractos azucarados posean un contenido en azúcares del 20 % w/w en disolución, por ello se establecieron las siguientes condiciones para preparar los extractos acuosos para la etapa de fermentación: relación L/S de 4.67, tiempo de residencia de 20 min y 4 etapas de contacto en contracorriente. En estas condiciones se alcanzaron unos rendimientos de extracción superiores al 97%.

La etapa de fermentación anaerobia se llevó a cabo empleando los extractos azucarados obtenidos, sometidos a una etapa de esterilización, y diferentes concentraciones de la levadura *S. cerevisiae*. Tal y como se desprende de la Figura 3, para las concentraciones de levadura estudiadas se alcanzaron rendimientos en torno al 48%. Esto es debido a que parte de los azúcares consumidos se emplean en aumentar la biomasa microbiana y el resto se emplea en producir etanol (porcentaje teórico del 51%). Se observa además en la figura que la concentración inicial de levadura tiene un efecto significativo sobre el rendimiento final obtenido, observándose un máximo a concentraciones iniciales de 15 g/L de *S. cerevisiae*. Otros autores como Turhan *et al.* [20] y Roukas [21] también han puesto de manifiesto en sus trabajos este efecto empleando el mismo microorganismo (*S. cerevisiae*) en el proceso de fermentación alcohólica. Los resultados presentados en este trabajo mejoran ligeramente los obtenidos por dichos autores tanto en rendimiento como en concentración de etanol.

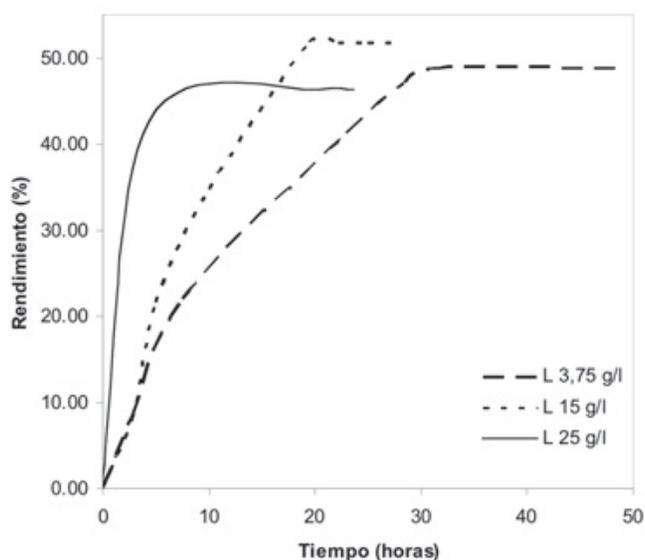


Figura 3: Evolución temporal del rendimiento de transformación a etanol en función de la concentración de levadura.

3.2. ESTIMACIÓN DE LA INVERSIÓN

En la Tabla 1 se resumen los diferentes conceptos que se han considerado para la estimación de la inversión necesaria para una planta de producción de bioetanol que trata 68000 T anuales de vaina, según los criterios recogidos en la sección 2.2.

Como se observa en la Tabla 1, el coste de inversión se ha estimado en 39,61 millones de euros. Si se compara este coste con el estimado por los autores Deurwaarder y Reith [22] para la producción de bioetanol a partir de diferentes materias primas y se actualizan los valores obtenidos por estos autores al año 2009 mediante la utilización del índice Marshall & Swift [11], se obtendrían para plantas con capacidad de producción de etanol de 15800 t/año, similar a la diseñada, valores comprendidos entre 26.2 y 39.3 millones

de euros, dependiendo de la materia prima utilizada para su producción. Por lo tanto, el coste sería similar al obtenido empleando la vaina de algarrobo como materia prima.

En la Tabla 2, se recogen los costos y las ventas utilizadas para determinar la rentabilidad de la inversión.

Costes	Descripción
Vaina de algarrobo	0,76 €/kg etanol
Ácido sulfúrico	1,20 10 ⁻³ €/kg etanol
Urea	4,80 10 ⁻³ €/kg etanol
Fosfato	6,60 10 ⁻³ €/kg etanol
Agua	4,60 10 ⁻³ €/kg etanol
Levadura	5,40 10 ⁻³ €/kg etanol
Gas Natural	0,55 €/kg etanol
Mano de obra	7,32 10 ⁻³ €/kg etanol
Mantenimiento	5,26 10 ⁻³ €/kg etanol
Seguros	2,63 10 ⁻³ €/kg etanol
Total Costes	1,35 €/kg etanol
Ventas	Descripción
Bioetanol	0,70 €/kg etanol
DDG's	0,34 €/kg etanol
Electricidad	0,66 €/kg etanol
Total Ventas	1,70 €/kg etanol

Tabla 2: Costes y ventas estimados por Kg. de etanol producido

Para estimar la rentabilidad de la inversión, se ha tenido en cuenta que la vida del proyecto son 10 años, la rentabilidad mínima aceptable se ha fijado en el 7% y el capital necesario para la inversión se ha desglosado de la siguiente forma: Subvenciones 30%, Préstamos 30% y Capital Propio 40%.

Los resultados obtenidos muestran un valor del VAN al año 10 de 4,93 10⁶ millones €, un valor de la tasa de rentabilidad interna de 9,30% y una vida de servicio económico de 9,74 años.

3.3. ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO

En la Tabla 3 se presenta el balance de emisiones de gases de efecto invernadero generadas por kilogramo de

Concepto	Descripción	Cantidad	Unidades
Coste equipo principal	Calculado según [9-12]	16,38	millones €
Coste de instalación	35% coste equipo principal	5,73	millones €
Coste instalación de tuberías	60% coste equipo principal	9,82	millones €
Instrumentación	10% coste equipo principal	1,64	millones €
Aislamientos	10% coste equipo principal	1,64	millones €
Motores eléctricos	Calculado según [9-12]	0,22	millones €
Instalación eléctrica	100% coste motores eléctricos	0,22	millones €
Coste de los terrenos	90,36 €/m ²	1,26	millones €
Obra civil	15% coste equipo principal	2,46	millones €
Servicios auxiliares	25% coste equipo principal	4,10	millones €
Coste instalado total		27,11	millones €
Proyecto y dirección de obra	25% coste instalado total	6,81	millones €
Otros	6% coste instalado total	1,63	millones €
Imprevistos	15% coste instalado total	4,06	millones €
Coste total de la inversión		39,61	millones €

Tabla 1: Coste estimado de la inversión

etanol producido. Para el cálculo, se han tenido en cuenta los factores de potencial de calentamiento global siguientes recogidos en IPCC [17]: CO₂ (1), CH₄ (21) y N₂O (298).

	Kg- eq CO ₂ kg ⁻¹ etanol
Cultivo	0.36
Transportes	0.13
Planta	0.12
Total	0.62

Tabla 3. Emisiones equivalentes de CO₂ producidas en la producción y distribución de etanol a partir de vaina de algarrobo

Las emisiones calculadas para el proceso propuesto son de 0.62 kg eq CO₂/kg etanol transportado hasta los centros de distribución. En el trabajo realizado por Hoefnagels *et al.* [23] se presenta una revisión de las emisiones de gases de efecto de diferentes biocombustibles producidos en Europa. Los resultados obtenidos por estos autores se resumen en la Tabla 4.

Materia Prima	Kg- eq CO ₂ kg ⁻¹ etanol
Caña de azúcar	0.75
Almidón	0.80 – 1.61
Sorgo dulce	0.75
Materiales lignocelulósicos	0.27 – 0.54

Tabla 4. Emisiones equivalentes de CO₂ medias producidas en la producción y distribución de etanol a partir de diferentes materias primas en Europa.

Es importante destacar que la vaina de algarrobo, presenta una tasa de emisiones inferior a aquellas materias primas tradicionales utilizadas en la producción de etanol; sólo los materiales lignocelulósicos presentan un nivel inferior de emisiones.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha demostrado la viabilidad - tanto técnica como económica - de la producción de bioetanol a partir de la vaina del fruto del algarrobo, consiguiendo rendimientos de transformación de azúcares en etanol próximos al 48%, con un coste de inversión similar al de los procesos convencionales utilizados en su producción. Además, el proceso presenta una tasa de emisiones de gases de efecto invernadero inferior a las materias primas tradicionales utilizadas en la producción de etanol, a excepción de aquellos que emplean materiales lignocelulósicos como materia prima. Sin embargo, en estos últimos, los costes de inversión de estas instalaciones son muy elevados, por lo que actualmente no es posible obtener un producto competitivo en el mercado a partir de esta materia prima.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la financiación recibida por parte de la empresa *Mondial Carob Group* y el programa de becas predoctorales de la *Caja de Ahorros del Mediterráneo* (CAM). También quieren agradecer a Javier Bayo Bernal y a María Dolores Gómez López, de la UPCT, la ayuda ofrecida para la realización de este trabajo.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] IDAE. Biocarburantes en el transporte, 2006 [en línea]. [Madrid, España]. Disponible en Web: http://www.energiasrenovables.ciemat.es/adjuntos_documentos/Biocarburantes_IDAE.pdf. [Consulta: 10 Noviembre de 2010].
- [2] Flach B, Lieberz S, Bendz K, et al. EU Annual Biofuels Report 2010. Gain report number NLO019.
- [3] APPA Biocarburantes. Capacidad, producción y consumo de biocarburantes en España. Situación y perspectivas, 2008.
- [4] Sánchez OJ, Cardona CA. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks, *Bioresource Technology*, 99, 2008, 5270- 5295.
- [5] De Juan-García D, Lozano-Blanco LJ, Sánchez-Segado S. Fabricación de bioalcohol a partir de la vaina de algarrobo (I). Extracción acuosa de los azúcares solubles *Ingeniería Química*, 458, 2008, 198-203
- [6] Matissek R, Schenepel FM, Steiner G. Análisis de los alimentos: Fundamentos, métodos, aplicaciones, Editorial Acirbia, S.A. Zaragoza. 1998.
- [7] De Juan-García D, Lozano-Blanco LJ, Sánchez-Segado S. Fabricación de bioalcohol a partir de la vaina de algarrobo (y II). Fermentación alcohólica del extracto acuoso *Ingeniería Química*, 459, 2008, 198-204.
- [8] Sánchez S, Lozano LJ, Godínez C, et al. Carob pod as a feed stock for the production of bioethanol in Mediterranean areas *Applied Energy* 87 2010 3417-3424.
- [9] Branan C. Rules of Thumb for Chemical Engineers, 3ª Edición, Elsevier. 2002.
- [10] Peters MS, Timmerhaus KD, West RE. Plant Design and economics for Chemical Engineers, Mc Graw Hill, New York. 2003.
- [11] Chemical Engineering. Economic Indicators. 2010.
- [12] Brown T. Engineering, Economics and Economic Design for Process Engineers. C. R. Press. 2007.
- [13] Helene B. Scale-Up methodologies for *Escherichia coli* and yeast fermentation processes. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 6, 2004, 347-364.
- [14] Zhang L, Zhao H, Gan M, et al. Application of simultaneous saccharification and fermentation (SSF) from viscosity reducing of raw sweet potato for bioethanol production at laboratory, pilot and industrial scales. *Bioresource Technology*, 102, 2011, 4573-4579.
- [15] Internacional Fertilizar Industry Association. Fertilizers (IFA). Climate Change and Enhancing Agricultural Productivity Sustainably. París. 2009.
- [16] Boto-Fidalgo JA, Pastrana-Santamarta P, Suárez de Cepeda-Martínez M. Consumos Energéticos en las Operaciones Agrícolas en España, Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), 2005.
- [17] IPPCC. Guidelines for national greenhouse gas inventories, Vol. 2,3 y 4. (2006).
- [18] ISO 14040. Environmental management- life cycle assessment- principles and framework, 2006.
- [19] Lechón Y, Cabal H, Lago C, et al. Análisis de ciclo de vida de combustibles alternativos para el transporte. Fase I. Análisis de ciclo de vida compartivo del etanol de cereales y de la gasolina, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), 2005.
- [20] Turhan I, Bialka KL, Demirci A, et al. Ethanol production from carob extract by using *Saccharomyces cerevisiae*, *Bioresource Technol.*, 101, 2010, 5290-5296.
- [21] Roukas T. Ethanol production from Nonsterilized Carob Pod Extract by Free and Immobilized *Saccharomyces cerevisiae* Cells using Feed - Batch Culture, *Biotechnol. Bioengin.*, 43, 1994, 189-194.
- [22] Deurwaarder EP, Reith JH. Bioethanol in Europe. Overview and comparison of production processes, 2006. GAVE programme, project number 6247-04-02-01-2001.
- [23] Hoefnagels R, Smeets E, Faaij A. Greenhouse gas footprints of different biofuel production systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2010, 1661-1694.