



ENTREGABLE 1

Análisis de la actual situación de la biomasa lignocelulósica



Este Proyecto está financiado hasta el 80% con recursos del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) asignados al Instituto de Fomento de la Región de Murcia con arreglo a la Subvención Global mediante la Decisión C (2015)3408, de la Comisión, por la que se aprueba el Programa Operativo de intervención comunitaria FEDER 2014-2020 en el marco del objetivo de inversión en crecimiento y empleo, en la Comunidad Autónoma de Murcia, como Región calificada en transición.

Para cualquier información adicional relativa a este Proyecto puede dirigirse a:

Asociación Empresarial Centro Tecnológico de la Energía y del Medio Ambiente de la Región de Murcia
C/ Sofía 6-13, P.I Cabezo Beaza, Cartagena, 30353
968520361
cetenma@cetenma.es

Cartagena, 11 de febrero de 2021

CONTENIDO

1.	Introducción.....	2
2.	Clasificación de la biomasa. Biomasa lignocelulósica.....	4
3.	Biomasa lignocelulósica. Composición	7
4.	Biorrefinerías de materiales lignocelulósicos	9
5.	Pretratamientos. Fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica	12
6.	Producción de biomasa lignocelulósica residual.....	16
6.1.	El sector agrícola.....	16
6.2.	El sector agroalimentario	18
6.3.	El sector forestal en la Región de Murcia. Biomasa forestal residual	20
7.	Selección de las biomásas a estudiar	21
8.	Caracterización inicial.....	23
8.1.	Materiales y métodos	23
8.2.	Resultados.....	24
9.	Referencias	28

1. Introducción

Desde la segunda mitad del siglo XVIII, el mundo civilizado se ha caracterizado por un modelo económico lineal que se basa en el extraer, fabricar y tirar al asumir que los recursos naturales son baratos, renovables e “inagotables” (Hassan et al., 2018). La necesidad de un cambio en el sistema productivo industrial en la actualidad es una realidad cada vez más aceptada por todos los actores: industria, gobiernos y consumidores. Así, en este siglo y más intensivamente en la última década, este sistema se ha tornado cada vez más hacia la circularidad. Esto es que ahora en lugar de tirar, el residuo se considera materia prima para el mismo u otro proceso. Con ello, se intensifica la reutilización y recuperación de recursos a la vez que se rebaja la tensión a la que las materias primas se ven sometidas, manteniendo los recursos el mayor tiempo posible dentro del proceso productivo. En este sentido, la Comisión Europea ha promovido en los últimos años esta transición, lo cual se plasmó en 2015 en un paquete de apoyo a la Economía Circular mediante el documento “Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular” (COM 614 final, 2015) cuyas 54 acciones ya se han implementado o se están implementando. De hecho, en 2019 ya la Unión Europea publicó un documento para la “Recuperación de materias primas críticas y de otro tipo a partir de residuos mineros y vertederos” (Blengini, 2019) así como el primer entregable de una “Guía de buenas prácticas en los planes de gestión de residuos extractivos” (E. Union, 2019).

Utilizando sistemas circulares se reducen las cantidades de materiales que van a vertedero y, además, sirven para la obtención de otros productos necesarios en la vida cotidiana como combustibles, alimentos, biofertilizantes o biomateriales entre otros. En pocas palabras esto sería lo que se hace en una biorrefinería, la cual usa como material de partida los residuos biodegradables y los transforma en: energía y/o compuestos de alto valor añadido. Por ello, en lugar de “residuos” se está comenzando a utilizar como término más correcto, “subproductos”. El uso de estos subproductos reduce la generación de gases de efecto invernadero (GEI) y el uso de materias primas vírgenes. En este sentido, para el presente año, los estados miembros de la Unión Europea se comprometieron a: i) reducir en un 20% la emisión de GEI; ii) aumentar hasta el 20% el porcentaje de energía renovable respecto al total de la energía consumida, y iii) conseguir un 20% de incremento en la eficiencia energética (European Commission, 2017).

De esta forma y en este contexto la biorrefinería busca usar de forma más eficiente los residuos biodegradables (biomasa) al transformarlos en otros productos de consumo. Esta biomasa es abundante, renovable, está disponible en grandes cantidades para su uso y, por un lado, ayuda a rebajar el uso de los combustibles fósiles de los que proceden gran parte de los productos usados a diario; mientras que por otro resuelve en parte la variabilidad de precios sufrida por los países dependientes de dichos combustibles (Hassan et al., 2018; Kunaver et al., 2012; Mutsengerere et al., 2019).

Dentro de estos residuos biodegradables se encuentran la biomasa lignocelulósica residual. La biomasa residual se produce como un subproducto de bajo valor de diversos sectores

industriales como la agricultura (restos de podas, bagazos, pajas, etc.) y la silvicultura (descartes de aserraderos y fábricas de papel), siendo muy atractiva para la segunda generación de biorrefinerías sostenibles como materia prima debido a que son la fuente orgánica natural con mayor presencia a escala global y no compiten con propósitos de alimentación. Cada año se producen miles de millones de estos residuos a lo largo del globo y, por ello, se consideran una fuente muy interesante para obtener de forma medioambientalmente respetuosa productos como i) polímeros (por ejemplo, poliuretano), ii) biocombustibles, iii) sacáridos que sirven de punto de partida para la producción de compuestos orgánicos como la acetona, el 2,3-butanodiol, ácidos orgánicos (ácido láctico o succínico) o biohidrógeno mediante microorganismos o enzimas, entre otros usos (Kucharska et al., 2018; Kumari & Singh, 2018; Kunaver et al., 2012; Qian, 2013). Sin embargo, la mayoría de esta biomasa se desecha o se quema sin ningún provecho (Hassan et al., 2018). Es aquí precisamente, como se ha mencionado anteriormente, donde entra en escena la biorrefinería con el objetivo de dar valor a esos residuos.

La composición principal de estos materiales consiste en los llamados compuestos estructurales, formados por polisacáridos (celulosa y hemicelulosa) y polifenoles (lignina).

El primer paso es dividir los compuestos lignocelulósicos en sus principales componentes (pretratamiento) debido a la naturaleza recalcitrante que poseen y que impiden el acceso a los sacáridos que los forman por parte de los microorganismos. En este pretratamiento pueden formarse productos que son tóxicos para la fase de fermentación, para los microorganismos que la llevan a cabo (Bhatia et al., 2020). Por otro lado, como los materiales lignocelulósicos no poseen una composición homogénea, los pretratamientos y, por ello, su rendimiento al transformarlos en otros compuestos, varía. Sin embargo, estos inconvenientes se van reduciendo a medida que se avanza en su estudio. Así pues, los obstáculos tecnológicos relacionados con una mejor integración de los procesos de valorización; y de sostenibilidad, referido a un aprovechamiento eficiente de estos residuos; podrán ser cada vez menos importantes. El pretratamiento de estos materiales es pues, un paso primordial para llegar a obtener los productos deseados.

En este proyecto se pretende el fraccionamiento de diferentes tipos de biomasa lignocelulósica en hemicelulosa, lignina y celulosa, empleando principalmente enfoques químicos. La hemicelulosa, además, se hidroliza para la obtención de xilosa. Adicionalmente, se propone asistir el tratamiento químico mediante dos técnicas verdes como lo son el tratamiento con microondas y con ultrasonidos con el fin de incrementar el grado de fraccionamiento y el rendimiento de recuperación tanto de xilosa a partir de la hemicelulosa, como de celulosa y lignina.

El presente informe corresponde al primer entregable del proyecto “Producción de xilosa a partir de diferentes residuos lignocelulósicos”, enmarcado en el paquete de trabajo 1, cuyo objetivo es la recopilación y análisis de la información necesaria para poder desarrollar el proyecto mediante la definición del plan de trabajo.

Así, como se definió en la memoria de solicitud de este proyecto, la Tarea 1.1. consiste en el análisis, mediante revisión bibliográfica, de la situación actual de los pretratamientos de los materiales lignocelulósicos para facilitar el aprovechamiento posterior de cada una de sus fracciones. Esta información servirá de base en el diseño de los experimentos que se llevarán a cabo en el paquete de trabajo 2.

A continuación, la Tarea 1.2. plantea la elección de materias primas de origen diferente para el estudio experimental de fraccionamiento y obtención de xilosa. En concreto, se elegirán tres tipos de biomasa lignocelulósica. La selección de las mismas se hará en función de dos criterios:

- Revisión bibliográfica de los principales residuos lignocelulósicos producidos a nivel regional, nacional y europeo, así como de su fraccionamiento para el aprovechamiento de sus componentes.
- Disponibilidad geográfica y estacional

Una vez seleccionada la materia prima a tratar, se procede a la recolección y la caracterización inicial de la misma para conocer su contenido en cada una de las fracciones (celulosa, hemicelulosa y lignina).

2. Clasificación de la biomasa. Biomasa lignocelulósica

Según la *DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE*, la biomasa es “la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales.

Existen varios tipos de clasificaciones posibles para la biomasa.

Una de las clasificaciones hace referencia a la forma en que podemos encontrar los hidratos de carbono, los cuales son el compuesto más abundante de la biomasa forestal, por lo tanto, la biomasa se puede clasificar en:

1. **Biomasa lignocelulósica:** es aquella en la que predomina la celulosa, hemicelulosa y lignina
2. **Biomasa amilácea:** en la que los hidratos de carbono se encuentran fundamentalmente en forma de polisacáridos de reservas tales como almidón o inulina
3. **Biomasa azucarada:** su principal componente está constituido por azúcares, como la glucosa o sacarosa
4. **Biomasa oleaginoso:** contiene un alto contenido en lípidos.

Otra clasificación posible se realiza en función de las transformaciones a las que ha sido sometida la biomasa:

5. **Biomasa natural:** se produce espontáneamente en la naturaleza, no hay intervención humana. Para su utilización se debe gestionar la recogida y el transporte hasta el lugar de consumo, lo cual puede no ser viable económicamente
6. **Biomasa residual seca:** son los subproductos que se forman en las actividades agrícolas, forestales y en las industrias agroalimentarias y de transformación de la madera
7. **Biomasa residual húmeda:** son los vertidos biodegradables que se producen en el tratamiento de las aguas residuales tanto urbanas como industriales, y también en las explotaciones ganaderas
8. **Cultivo energético:** son aquellos cultivos realizados con el fin de producir biomasa.

Finalmente, la biomasa se puede clasificar según el sector de procedencia en biomásas agrícolas, forestales, ganaderas, industriales y domésticas. Esta es la clasificación que hacen en el “Manual de Biorrefinerías en España” (BioPlat & Suschem, 2017).

- **Biomásas agrícolas.** Pueden ser clasificadas en cultivos y residuos de las actividades agrícolas:
 - **Cultivos:** especies herbáceas o leñosas producidas mediante las actividades de cultivo en terreno agrícola, cosecha y, en caso necesario, del procesado de las materias primas recolectadas. También se incluyen en este grupo los cultivos de algas, al producirse en medio acuoso.
 - **Residuos de las actividades agrícolas:** biomasa residual originada durante el cultivo y primera transformación de productos agrícolas.
- **Biomásas forestales.** Pueden ser clasificadas en cultivos, aprovechamientos forestales y residuos de las actividades forestales.
 - **Cultivos:** especies principalmente leñosas producidas mediante las actividades de cultivo en terreno forestal, cosecha y, en caso necesario, del procesado de las materias primas recolectadas. También se consideran los productos forestales no madereros como las plantas aromáticas y medicinales, procedentes de recolección en sus hábitats naturales.
 - **Aprovechamientos forestales:** biomasa originada como producto de las operaciones silvícolas en las masas forestales que precisen de permiso de corta o en su defecto plan de ordenación para su extracción.
 - **Residuos forestales¹:** biomasa residual generada en la limpieza y en el mantenimiento de las masas forestales y los espacios verdes (clareos).

¹ A pesar de diferenciar en este documento entre cultivos, aprovechamientos y residuos forestales para facilitar la comprensión, en la “Ley 21/2015, de 20 de julio, por la que se modifica la Ley 43/2003, de 21 de noviembre, de Montes” se considera la cadena de valor de la biomasa forestal, no existe la denominación ‘biomasa forestal residual’. Si se encuentra la definición de “Aprovechamientos forestales” como “los maderables y leñosos, incluida la biomasa forestal, los de corcho, los de resina, pastos, caza, frutos, hongos, plantas aromáticas y medicinales, productos apícolas y los demás productos y servicios con valor de mercado característicos de los montes”.

- **Biomásas ganaderas.** Residuos orgánicos generados en las explotaciones ganaderas. Se trata principalmente de la mezcla de deyecciones y la cama de ganado, denominándose comúnmente según la especie de la que proceden en estiércol, purines y gallinaza.
- **Biomásas industriales.** Subproductos y residuos generados en los procesos productivos que tienen lugar en las industrias agrícola, forestal y alimentaria.
 - **Subproductos y residuos procedentes de instalaciones industriales del sector agroalimentario:** producción del aceite de oliva, procesado de cítricos, extracción de aceite de semillas, industria vinícola y alcoholera, conservera, cervecera, animal, producción de frutos secos, producción de arroz y procesado de algas.
 - **Subproductos y residuos procedentes de instalaciones industriales del sector forestal:** industrias forestales de primera y segunda transformación (cortezas, serrerías, carpinterías, etc.), subproductos de la industria de la celulosa (lejías negras), procedentes de la recuperación de materiales lignocelulósicos (pales, materiales de construcción, muebles viejos, etc.).Estas biomásas ganaderas e industriales pueden tener naturaleza sólida, líquida o semilíquida.
- **Biomásas domésticas (procedentes de residuos urbanos).** Fracción biodegradable de los residuos urbanos que se generan diariamente en todas las localidades. Además, se incluyen en esta categoría los lodos de depuradora, las aguas residuales y los residuos HORECA (aceites de fritura, etc.), así como los residuos procedentes de la limpieza de vías públicas, zonas verdes, áreas recreativas y playas

A su vez, la biomasa lignocelulósica se puede clasificar en función del tipo de la especie vegetal de la cual procede, esto es, de especies herbáceas o leñosas.

Para la realización de este proyecto interesan las biomásas lignocelulósicas de origen residual. Así, en base a la clasificación por sectores, la biomasa lignocelulósica a elegir se podría clasificar en:

- **Residuos de las actividades agrícolas:** biomasa residual originada durante el cultivo y primera transformación de productos agrícolas
- **Residuos y aprovechamientos forestales.** Procedentes de operaciones de silvicultura y limpieza y mantenimiento de masas forestales
- **Biomásas industriales.** Subproductos y residuos generados en los procesos productivos que tienen lugar en las industrias agrícola, forestal y alimentaria.
 - **Subproductos y residuos procedentes de instalaciones industriales del sector agroalimentario:** bagazos (cerveza, caña de azúcar), orujos (uva, aceituna), pajas de la producción de cereales, cáscaras de frutos secos, restos de podas de cultivos frutales, etc.
 - **Subproductos y residuos procedentes de instalaciones industriales del sector forestal:** industrias forestales de primera y segunda transformación (cortezas,

serrerías, carpinterías, etc.), subproductos de la industria de la celulosa (lejías negras), procedentes de la recuperación de materiales lignocelulósicos (palés, materiales de construcción, muebles viejos, etc.).

- **Biomásas domésticas (procedentes de residuos urbanos).** Fracción biodegradable de los residuos urbanos que se generan diariamente en todas las localidades. Además, se incluyen en esta categoría los lodos de depuradora, las aguas residuales y los residuos HORECA (aceites de fritura, etc.), así como los residuos procedentes de la limpieza de vías públicas, zonas verdes, áreas recreativas y playas

3. Biomasa lignocelulósica. Composición

Básicamente la biomasa lignocelulósica está formada por las paredes celulares de plantas, que a su vez consisten en polisacáridos, compuestos fenólicos (compuestos estructurales) y compuestos minoritarios (minerales, lípidos, proteínas, etc.) (Prinsen, 2010).

En la fracción estructural, la celulosa, y otras dos asociadas entre sí, las hemicelulosas y la lignina, que conforman la matriz denominada complejo hemicelulosas–lignina (Núñez, 2008). Los compuestos estructurales le proporcionan una estructura rígida a la biomasa y contribuyen a una difícil degradación química y biológica (Qian, 2013). En la Figura 1 se muestra una simplificación de la disposición espacial de estos componentes estructurales de la biomasa lignocelulósica. La celulosa y la hemicelulosa son compuestos formados por polisacáridos, los cuales son polímeros de azúcares y, por ello, una fuente muy interesante de productos de fermentación; mientras que la lignina puede usarse para la obtención de químicos (Hassan et al., 2018; Putro et al., 2016).

Los compuestos minoritarios, también denominados extractivos, corresponden a un gran número de compuestos de bajo peso molecular, propios de los metabolismos de la planta y de sus sistemas de defensa hacia los agentes externos, aunque también corresponden a contaminantes externos, y pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos.

A continuación, se describe con un poco más de detalle estos componentes:

- **Celulosa.** Es un polímero lineal formado por unas 10.000 unidades de glucosa ligadas por enlace β -1, 4 glicosídico (fuerzas de Van der Waals e hidrógeno), estando empaquetados en microfibras, lo que le proporciona una estructura cristalina (Cesário & de Almeida, 2015; Kumari & Singh, 2018; Putro et al., 2016). Es el componente principal de la biomasa lignocelulósica y puede hidrolizarse a glucosa monomérica para la conversión de biocombustibles (bioetanol) o convertirse en productos de fermentación como ácido láctico, propanol, acetona, ácido succínico, butanodiol y butanol (Carels, 2011; Stöcker, 2008)
- **Hemicelulosa.** Es un polímero muy ramificado compuesto por diversos sacáridos: arabinosa, galactosa, glucosa, manosa y xilosa junto a varios ácidos orgánicos como acético y glucurónico. La hemicelulosa presenta una estructura amorfa (Kumari & Singh,

2018; Putro et al., 2016). La hemicelulosa puede hidrolizarse a xilosa y convertirse en xilitol, que es el sustituto del azúcar (Arevalo-Gallegos et al., 2017; Vorlop, K.D., Wilke, Th., Prüße, 2006)

- **Lignina.** La lignina no está compuesta por sacáridos, sino por unidades de fenil propano ligadas en una estructura tridimensional muy compleja. La lignina proporciona rigidez y cohesión a la pared celular, así como impermeabilidad y resistencia al estrés oxidativo formando una barrera que impide el ataque microbiano del material (Cesário & de Almeida, 2015; Kumari & Singh, 2018). La lignina se puede utilizar como fuente de alimentación animal, aglutinante de carreteras, dispersante de pesticidas, lodo de perforación de pozos de petróleo, dispersante de tinte, producción de vainillina y combustible sólido (Arevalo-Gallegos et al., 2017; Zeikus et al., 1999)
- **Extractivos.** El grupo de los extractivos está formado por compuestos solubles bien en agua, bien en compuestos orgánicos, en función de la polaridad de cada uno de ellos. Los materiales solubles en agua pueden incluir material inorgánico, azúcares no estructurales y material nitrogenado, entre otros. El material inorgánico en el material soluble en agua como sales como oxalato y el sulfato de calcio puede provenir tanto de la biomasa como de cualquier material soluble que esté asociado con la biomasa, como restos de suelo o fertilizantes. El material soluble en compuestos orgánicos incluye clorofila, ceras u otros componentes menores como alcoholes, cetonas, hidrocarburos éteres y derivados clorados (Sluiter et al., 2008).

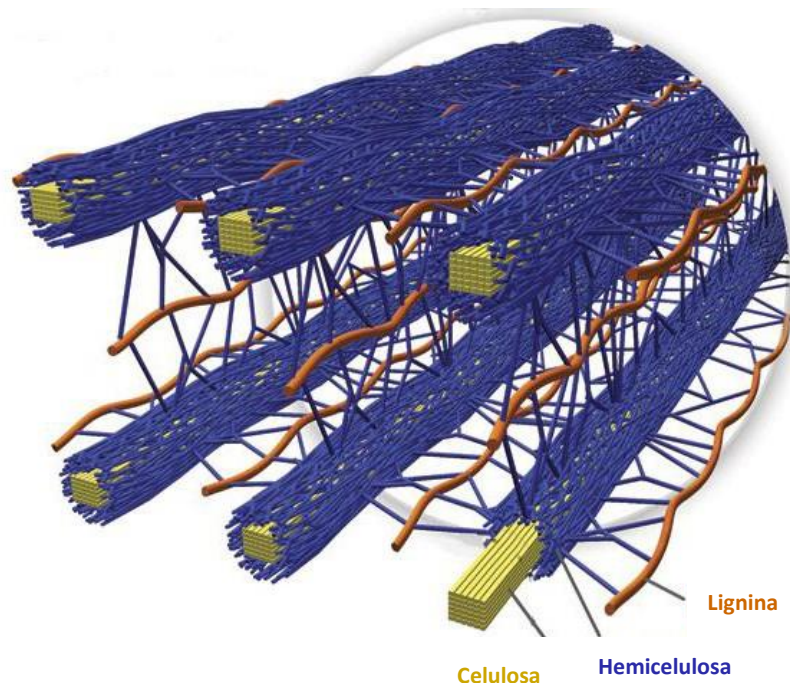


Figura 1. Disposición espacial de la celulosa, hemicelulosa y lignina en las paredes celulares de la biomasa lignocelulósica. Adaptado de Brandt et al. (2013)

Los componentes de la biomasa lignocelulósica se disponen para formar la pared de las células vegetales. Entre las células existe una delgada capa llamada laminilla media, compuesta principalmente por lignina y, en menor medida, por material péctico (hidratos de carbono coloidales de alto peso molecular solubles en agua). Su función es hacer de cementante de las células para dar consistencia y formar los tejidos. Adyacente a la laminilla media se encuentra la pared primaria, una capa compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosas y lignina, donde las fibrillas de celulosa se disponen en finas capas entrecruzadas y completamente embebidas en lignina (Vergara Alarcón, 2019).

4. Biorrefinerías de materiales lignocelulósicos

Dentro del modelo de la Economía Circular se encuentra la Biorrefinería. Esta consiste en tomar materiales biodegradables, idealmente residuos o subproductos y tras una serie de procesos transformarlos en productos con un alto valor (bioproductos), los cuales pueden ir desde alimentos, biocombustibles o fertilizantes hasta productos químicos (*building blocks*) que sirven de base para otros. Por lo tanto, la obtención de bioproductos es un mercado en constante expansión con aplicaciones en diversas industrias como la química, papelera, farmacéutica y alimentaria.

El concepto de biorrefinería lleva asociado procesos de valorización de biomasa. Estos procesos pueden variar dependiendo de la biomasa utilizada como materia prima y de los productos deseados, de manera que existen distintos tipos de biorrefinería atendiendo a estos dos conceptos (BioPlat & Suschem, 2017).

De manera general, se puede decir que el proceso global de una biorrefinería consta esencialmente de las siguientes fases: acondicionamiento y preparación de la biomasa, separación de sus componentes (procesos primarios de biorrefinería) y los subsiguientes pasos de conversión y procesado (procesos secundarios de biorrefinería) (BioPlat & Suschem, 2017).

Los productos intermedios que se originan durante los procesos primarios que tienen lugar en una biorrefinería se conocen como plataformas de biorrefinería. Estas plataformas sirven como materia prima para los procesos secundarios de la siguiente etapa. Por esta razón, la plataforma adquiere un papel principal en el sistema global del concepto biorrefinería. Así, las plataformas suelen ser el principal elemento con el que se clasifican las biorrefinerías. El Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) de EE.UU. ha definido seis plataformas tecnológicas esenciales para la obtención de biocombustibles y bioproductos a partir de diversas fuentes de biomasa. Estas plataformas son (BioPlat & Suschem, 2017):

1. Plataforma de azúcares-lignina.
2. Plataforma de gas de síntesis.
3. Plataforma de aceites de pirolisis.
4. Plataforma de biogás.
5. Plataforma de cadenas ricas en carbono.

6. Plataforma de plantas biofactoría (*molecular farming*): plataforma de aceites, plataforma de azúcares, etc.

Por su parte, Alemania ha identificado en su Hoja de Ruta sobre Biorrefinerías⁴⁶ otras posibles plataformas, agrupándolas de forma diferente, pero con un mismo fondo:

- 1) Plataforma de carbohidratos de bajo peso molecular (por ejemplo, lactosa o sacarosa).
- 2) Plataforma de carbohidratos poliméricos (por ejemplo, almidón, inulina o pectina).
- 3) Plataforma de componentes lignocelulósicos (lignina, celulosa o hemicelulosa).
- 4) Plataforma de proteínas.
- 5) Plataforma de fibras vegetales.
- 6) Plataforma de aceites vegetales y lípidos.
- 7) Plataforma de aceites de pirolisis.
- 8) Plataforma de jugo extraído a presión (*press juice*).
- 9) Plataforma de biogás.
- 10) Plataforma de gas de síntesis (*syngas*).

A nivel nacional, el grupo de expertos españoles que desarrolla su actividad en biorrefinerías, representado por BIOPLAT y SusChem-España han identificado 6 plataformas con un alto potencial de desarrollarse en España, debido a su idoneidad para valorizar las materias primas biomásicas, es decir, debido a su factibilidad para aprovechar el potencial de recurso biomásico que posee España, identificada en el mismo documento: Manual sobre las Biorrefinerías en España (BioPlat & Suschem, 2017).

Por otro lado, los procesos secundarios de una biorrefinería son los distintos procesos de conversión y procesado adicionales que crean un gran número de productos a partir de los intermedios obtenidos en los procesos primarios de una biorrefinería. De este modo, en una primera etapa de conversión los materiales intermedios (plataformas) son procesados total o parcialmente en precursores, así como en otros productos intermedios; y en sucesivas conversiones estos son refinados total o parcialmente a productos. Así, los productos obtenidos en una biorrefinería podrán ser elaborados o semielaborados obteniendo un mayor valor añadido.

Las biorrefinerías se clasifican en base a diversos criterios que pueden encontrarse en la extensa literatura científica existente (Annevelink, E.; Bos, Harriëtte L.; Harmsen, 2010; Cherubini et al., 2009; De Jong, Ed; van Ree, 2009; De Jong & Jungmeier, 2015; Naik et al., 2010; Plazonić et al., 2016), tales como: grado de desarrollo tecnológico (biorrefinerías avanzadas vs. convencionales), tipo de proceso de conversión que prevalece (biorrefinerías bioquímicas, termoquímicas) o tipo de biomasa utilizada (de cultivo completo, de materia prima lignocelulósica, biorrefinerías verdes, marinas, o biorrefinerías de 1a, 2a y 3a generación).

La gran diversidad de biomasa existente y la multitud de posibilidades de conversión de la misma multiplican los posibles esquemas de operación que pueden desarrollarse en una biorrefinería. Esta extensa variedad dificulta establecer una clasificación única.

Como se ha mencionado anteriormente, una de las plataformas con alto potencial identificadas para España es aquella que trata materiales lignocelulósicos. Esta descompone estos materiales en sus principales componentes: celulosa, hemicelulosa y lignina, permitiendo obtener una gran variedad de productos industriales, pueden ser clasificados en dos categorías (Cherubini et al., 2009; Vergara Alarcón, 2019)

1. Productos energéticos:
 - Sólidos (pellets, lignina y carbón vegetal)
 - Líquidos (bioetanol, biodiesel, combustibles Fischer-Tropsch y bio-aceites)
 - Gaseosos (biogás, gas de síntesis, hidrógeno y biometano)
 - Electricidad y calor
2. Productos materiales:
 - Productos químicos (industria química fina, intermedios químicos, a granel).
 - Ácidos orgánicos (succínico, láctico, itacónico y otros derivados de azúcar).
 - Polímeros y resinas (plásticos a base de almidón, resinas fenólicas y de furano).
 - Biomateriales (paneles de madera, pulpa, papel, fibras de celulosa).
 - Productos para alimentación animal y humana (feed&food).
 - Fertilizantes.

Como se ha mencionado anteriormente, una de las plataformas con alto potencial identificadas para España es aquella que trata materiales lignocelulósicos. Esta descompone estos materiales en sus principales componentes: celulosa, hemicelulosa y lignina, permitiendo obtener una gran variedad de productos industriales; biocombustibles, biomateriales, pastas celulósicas y nanofibras de celulosa, lignina y sus derivados, etc. (Figura 2).

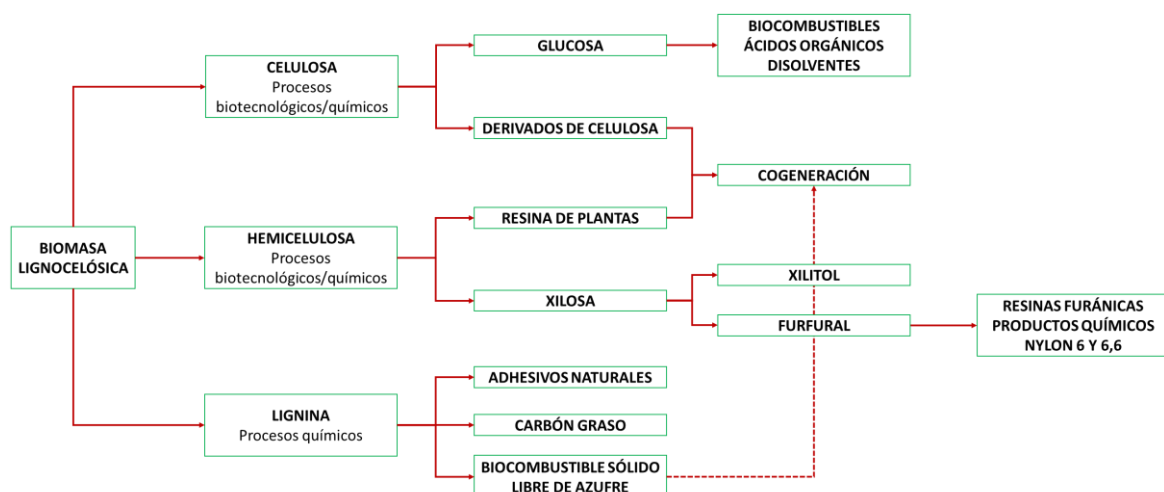


Figura 2. Esquema de una biorrefinería basada en la valorización de residuos lignocelulósicos. Adaptado de Vargas González (2017)

Como se ha comentado en el apartado 2, la biomasa lignocelulósica puede proceder tanto de cultivos ad hoc como de residuos agroforestales o la industria agroalimentaria. Este último caso presenta una serie de ventajas con respecto a las especies madereras (Vargas González, 2017), como son:

- Permite sustituir las especies madereras, más útiles para otros usos más nobles, disminuyendo las deforestaciones y las replantaciones incontroladas.
- Se disminuyen las importaciones de madera en países con déficit de materias primas madereras, lo que supondría un beneficio para su economía.
- Permite incrementar la rentabilidad de la producción de productos agroalimentarios, ya que no sólo se obtendría beneficio del principal producto, sino que los residuos podrían aprovecharse para obtener productos de alto valor añadido, lo que podría resultar atractivo para las empresas agrícolas.

A pesar del enorme potencial de este tipo de biorrefinerías, en base principalmente a la disponibilidad de materia prima, una de las principales barreras para las mismas es la tecnológica. En esta barrera se señala la necesidad de mejorar el pretratamiento de los residuos lignocelulósicos para, de esta manera, mejorar el rendimiento de su valorización.

5. Pretratamientos. Fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica

La naturaleza recalcitrante de la biomasa lignocelulósica, causada por su composición y estructura, hace que sea difícil de hidrolizar. Las cadenas de celulosa, organizadas en microfibrillas elementales, forman áreas cristalinas difíciles de penetrar, alternadas con regiones amorfas, más accesibles. Estas unidades están, a su vez, inmersas en una matriz de hemicelulosas y lignina que supone una barrera adicional para el ataque de reactivos químicos. Además, a nivel celular, la fibra de celulosa está rodeada una región con alto contenido en lignina y que, como cementante, mantiene unidas las fibras de celulosa. Estas de barreras hacen de la biomasa lignocelulósica no solo un material de excelente resistencia mecánica, sino también muy duradero y resistente a agentes externos.

Esta resistencia a la hidrólisis por parte de los polisacáridos estructurales presentes en la biomasa lignocelulósica hace que, obligatoriamente, se requiera una etapa de pretratamiento para fraccionar esta materia prima en una corriente rica en hemicelulosas y lignina, y en un residuo sólido concentrado en celulosa, así como también, favorecer la digestibilidad enzimática de los polisacáridos y maximizar la valorización de la biomasa original (Hendriks & Zeeman, 2009).

Como consecuencia del pretratamiento, la lignina y las hemicelulosas hidrolizadas son disueltas y retiradas en el licor residual, se abre la estructura de la biomasa lignocelulósica y las enzimas

hidrolíticas tienen un mayor acceso a los polisacáridos estructurales (Figura 3). Es decir, el pretratamiento facilita el proceso de deslignificación e hidrólisis de la hemicelulosa, el cual permite la transformación de los sacáridos en un producto concreto al poder ser atacado por las enzimas celulasas (Torres Jaramillo et al., 2017). A su vez se reduce la cristalinidad de la celulosa y se aumenta la porosidad del material lo que, en conjunto, también favorece la acción de las enzimas (Sun & Cheng, 2002). Así pues, el pretratamiento es una primera etapa que prepara el residuo para maximizar el rendimiento en etapas posteriores.

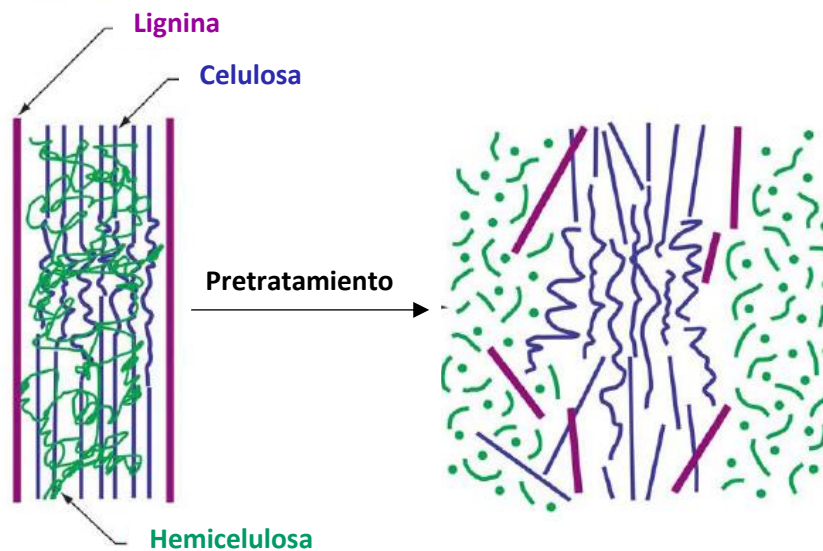


Figura 3. Esquema del efecto del pretratamiento en la biomasa lignocelulósica.
Adaptado de Mosier et al. (2005)

El pretratamiento es un paso obligatorio para modificar algunas características estructurales del lignocelulósico, con el fin de incrementar la producción de azúcares fermentables mediante el ataque enzimático del glucano y xilano. Estos cambios estructurales dependen en gran medida del tipo de pretratamiento empleado y afectan directamente a la etapa de hidrólisis. Algunos efectos indeseables relacionados con la formación de subproductos que actúan como inhibidores de enzimas y microorganismos fermentadores. Incluyen ácido fórmico, ácido acético, furfural e hidroximetil furfural (HMF). La mayoría de ellos se generan a partir del proceso de degradación de la lignina y hemicelulosas durante el pretratamiento (Cardona et al., 2018).

De este modo, el éxito del pretratamiento depende enormemente del tipo y condiciones usadas para llevarlo a cabo. Aunque este no son los únicos factores a tener en cuenta. En este sentido, otro muy importante es el tipo de material de partida, ya que las características de una biomasa leñosa (podas de árboles o cultivos forestales) no es igual que la no leñosa (paja o hierba), con un menor contenido en lignina (González Álvarez, 2018).

Los pretratamientos que pueden sufrir los materiales lignocelulósicos se pueden dividir en cuatro grupos: físicos, físico-químicos, químicos y biológicos (Kumar & Sharma, 2017). El pretratamiento varía en función del producto a obtener y del material de partida pero cualquiera de ellos debe presentar unas características: i) aumentar el área superficial del material; ii) disminuir la presencia de sustancias que dificulten las etapas de hidrólisis y de fermentación; iii) reducir el grado de cristalización de la celulosa y disociar el complejo lignina-celulosa evitando, en la medida de lo posible, la degradación de los carbohidratos; iv) empleo de reactivos y catalizadores económicos y reutilizables; v) aplicable a diversos tipos de productos; vi) consumo energético bajo (Barroso Casillas, 2010; Kumar & Sharma, 2017).

La Figura 4 muestra los diferentes pretratamientos que pueden sufrir los residuos lignocelulósicos (Kumar & Sharma, 2017) y que son brevemente explicados a continuación:

1. **Físicos.** Persigue principalmente la reducción del tamaño de partículas (Kucharska et al., 2018). Dicha reducción incrementa la superficie específica y disminuye el grado de polimerización y cristalinidad de la celulosa (Putro et al., 2016). De esta manera, los tratamientos físicos tienen efectos positivos sobre la efectividad de la hidrólisis y de la descomposición anaerobia de la biomasa en fases posteriores. Entre estos pretratamientos se encuentran la extrusión mecánica, la molienda, microondas, ultrasonidos, pirólisis, ultrasonidos y campo eléctrico pulsado (Kumar & Sharma, 2017). El principal problema de estos pretratamientos es la gran cantidad de energía necesaria, lo que supone un elevado coste.
2. **Químicos.** Este tipo de pretratamiento se basa en la utilización de sustancias químicas, como ácidos, bases y líquidos iónicos, para modificar las características químicas de la biomasa lignocelulósica (Trigo Álvarez, 2017). Los tratamientos químicos se dividen en ácidos/alcalinos, oxidativos, ozonólisis y disolución en líquidos iónicos o disolventes orgánicos, siendo los más comúnmente utilizados los tratamientos alcalinos e hidrólisis ácidas (Kucharska et al., 2018). Sin embargo, tienen una serie de inconvenientes: i) la naturaleza de los compuestos utilizados que, en su mayor parte, son nocivos para la salud y medio ambiente; ii) aparición de fenómenos de corrosión en los tanques que se utilizan para desarrollar los procesos de pretratamiento; y iii) pérdida de sustrato de carbono debido a las condiciones extremas de operación y formación de compuestos inhibitorios (Behera et al., 2014; Jönsson & Martín, 2016; Yang & Wyman, 2008; Zabed et al., 2017).
3. **Físico-químicos.** Este tipo de pretratamientos afectan directamente tanto la composición química del material como la física, esto se logra al modificar factores como la temperatura del material o la presión a la que éste será sometido, así como pH del mismo, generando una ruptura a nivel molecular (Alejandre-Paniagua, 2019). En general, y en términos de coste, estos tratamientos suelen resultar caros y requieren el

diseño de reactores específicos que soporten las altas temperaturas y presiones que se requieren, lo cual supone, sin duda, un obstáculo para su desarrollo a gran escala.

4. **Biológicos.** Los pretratamientos biológicos son llevados a cabo por microorganismos (bacterias u hongos) o enzimas (ligninasas, celulasas y hemicelulasas). Poseen varias ventajas como: i) degradación eficiente, ii) condiciones moderadas, iii) impacto ambiental mínimo, y iv) demanda energética baja. Sin embargo, son reacciones muy lentas (García-Suárez, 2019). Sus principales inconvenientes son los tiempos que se necesitan en este pretratamiento y que los microorganismos pueden consumir parte de la fuente de carbono (sacáridos) obtenidos en la hidrólisis de los componentes (Agbor et al., 2011).

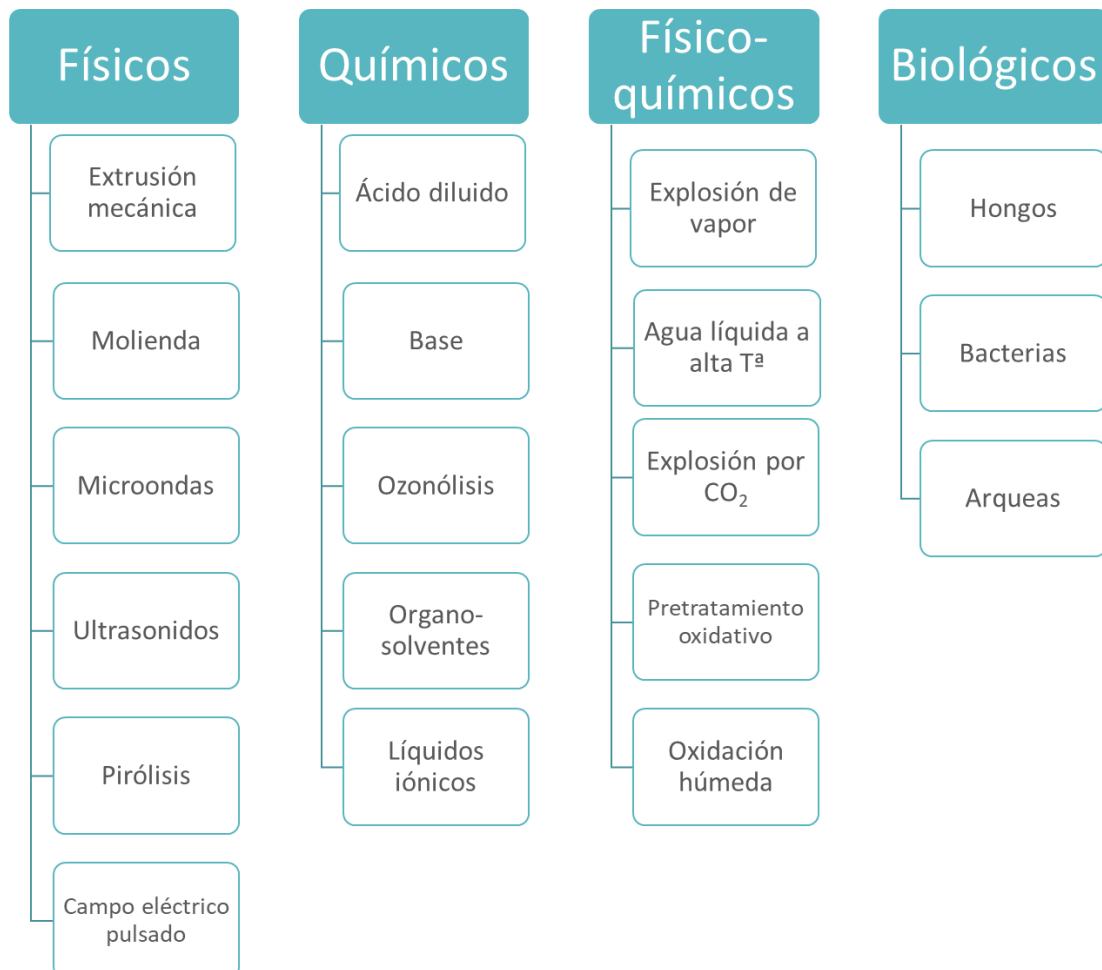


Figura 4. Esquema de diversos pretratamientos físicos, químicos, físico-químicos o biológicos que pueden sufrir los residuos lignocelulósicos.

6. Producción de biomasa lignocelulósica residual

Cada vez hay una mayor conciencia sobre la necesidad de utilizar sistemas productivos que sean respetuosos con el medio ambiente, sin dejar de lado nuestro actual estilo de vida, lo cual, sumado a una escasez cada vez mayor de los recursos fósiles, también ha contribuido a incrementar el interés en la obtención de bioproductos. En este sentido, hay una fuente renovable, barata y con una gran presencia a nivel global: la biomasa lignocelulósica. Esta biomasa puede ser valorizada en una gran cantidad de productos de alto valor añadido como biocombustibles, productos químicos y, también, pueden ser utilizados como fuentes de carbono para microorganismos que, a su vez, pueden proporcionar una gran cantidad de productos como ácidos orgánicos (láctico, succínico, etc.) o alcoholes (2,3-butanodiol). Sin embargo, el aprovechamiento de esta biomasa es, en el mejor de los casos, como enmienda en suelos, siendo quemada en su gran mayoría.

En la Región de Murcia se genera una importante cantidad de residuos lignocelulósicos, cuyos principales productores son la agricultura y la silvicultura. En el presente estudio se analizan los diferentes sectores productivos de importancia en la Región con el fin de identificar los residuos mayoritarios en los procesos productivos de los diferentes sectores, así como los tipos de gestión predominantes en los diferentes residuos mayoritarios según sector estudiado.

6.1. El sector agrícola

En los últimos ejercicios, el sector agrario en la Región de Murcia (conformado tanto por explotaciones agrícolas y ganaderas, como industria alimentaria y marítimo-pesquera) está ofreciendo un balance de crecimiento positivo, convirtiéndose la agricultura y la industria alimentaria en bastiones de la economía regional y aportando un aumento de riqueza debido al excelente comportamiento de las exportaciones, principalmente de productos hortofrutícolas, con un 20% de las exportaciones nacionales de estos productos (Observatorio de las Ocupaciones, 2019). En conjunto, esta agrupación (agrícola + agroalimentaria) alcanzó en 2016 casi el 11% del PIB regional (SEF, 2016). De hecho, el peso de la agricultura en la Región de Murcia, predomina sobre el total de España, con un 5,66% de esta región, frente al 2,89% en el total nacional (Observatorio de las Ocupaciones, 2019).

Como se puede observar en la Tabla 1, los cultivos herbáceos en la Región de Murcia ocupa una superficie de 112.661 ha y el de cultivos leñosos 199.470 ha, según datos del Centro Regional de Estadística de la Región de Murcia del año 2019 (CREM, 2020b).

Los cultivos de hortalizas son, con mucha diferencia los de mayor producción en cuanto a los cultivos herbáceos, seguidos de cerca (en cuanto a hectáreas cultivadas) por los cereales para grano. En concreto, las hortalizas de mayor producción son lechuga, tomate, coliflor y brócoli, melón, sandía, pimiento y alcachofa, y los cereales cebada, avena y trigo. Por su parte, cítricos como limonero, naranjo y mandarino; frutales como melocotonero, albaricoquero y almendro, viñedos y olivar son los de mayor producción en cuanto a cultivos leñosos. Estos cultivos se

llevan a cabo en sistemas agrarios intensivos, que presentan la ventaja de grandes producciones (CREM, 2020b).

Tabla 1. Estimación de la superficie y producción de los principales tipos de cultivo en la Región de Murcia 2019 (CREM, 2020b)

<u>Tipo de cultivo</u>	<u>Hectáreas</u>	<u>Producción por cultivos (Tm)</u>
Cultivos herbáceos	112.661	2.151.420
Cereales para grano	48.096	72.160
Cultivos forrajeros	856	48.444
Cultivos industriales	2.759	11.195
Flores (miles de unidades)	266	265.039
Hortalizas	55.484	1.825.902
Leguminosas para grano	314	301
Tubérculos para consumo humano	4.886	193.418
Cultivos leñosos	199.470	1.659.033
Cítricos	39.510	816.955
Frutales no cítricos	106.596	490.623
Olivar	22.707	58.703
Viñedos	29.198	290.767
Otros cultivos leñosos	1.013	1.985

El sector agrícola, durante su etapa productiva se encuentra con el inconveniente de una gran cantidad de biorresiduos a gestionar (masa vegetal producida en los cultivos), debido al carácter mayormente intensivo de este tipo de explotaciones. Estos biorresiduos agrícolas abarcan principalmente las partes de los cultivos que no son consumibles o comercializables, como destríos de frutos y restos de podas. Estos se suelen quedar en el campo y se gestionan mayoritariamente en el marco de la explotación agraria como alimento para ganado de pastoreo, como materia orgánica y nutrientes para el suelo mediante labores de labranza, o por medio de la incineración controlada. De estos biorresiduos, en este informe nos ocupan los que tienen composición lignocelulósica.

Así, los principales residuos lignocelulósicos procedentes de cultivos hortícolas son las podas, que se destinan principalmente a alimentación animal. En cuanto a los cultivos herbáceos, los principales residuos son paja de cereal. De los cultivos de leñosos mayoritarios en la Región, los principales residuos lignocelulósicos incluyen restos de podas de las ramas de olivar y los sarmientos de viñedos, pero sobre todo las ramas generadas por los frutales de hueso y los cítricos.

Según el anuario de estadística del Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación (2020), en 2018 se produjeron en la Región de Murcia 28.152 Tm de grano de cebada, 20.936 Tm de avena y 9.856 Tm de trigo, lo cual generó 17.457 Tm, 14.029 Tm y 4.829 Tm, respectivamente, de paja cosechada, lo cual supone de paja cosechada. Esta es utilizada, como forraje animal o bien para

las camas de los mismos. Otra aplicación habitual es como soporte para el cultivo del champiñón.

Por otro lado, se ha estimado que en la región de Murcia la generación de poda procedente de cultivos leñosos es de unas 650.000 Tm/año (Plan de Residuos Región de Murcia 2016-2020, 2016). Estas se gestionan también mediante incineración directa o bien aplicándolos al suelo previa trituración como enmienda orgánica y para proporcionar estructura al suelo. Además, estos subproductos pueden ser valorizados, con una simple etapa de secado y triturado, para la producción de energía, y por tanto denominarse biomasa, cuya salida más habitual es la valorización energética en caldera o el compostaje.

6.2. El sector agroalimentario

Por otro lado, en España, la industria de alimentación y bebidas es la primera rama industrial, según los últimos datos de Estadística Estructural de Empresas del INE, con 125.841,8 M€ de cifra de negocios que representa el 22,8% del sector industrial y representando el 2,6% del PIB de España (Dirección General de la Industria Alimentaria, 2020). El peso de la Industria Agroalimentaria de Murcia respecto a España es ligeramente inferior a su peso en la producción agraria. El sector de la industria agroalimentaria supone un 5,55% del PIB regional, con especial relevancia de la conserva de frutas y hortalizas, que representó, en 2017, el 35% de los ingresos de la Industria agroalimentaria de Murcia (CREM, 2020a). En la Tabla 2 se puede ver el peso que ejerce cada sector sobre la producción de la industria de alimentación y bebidas en la Región.

Tabla 2. Producción de la industria alimentaria en la Región de Murcia en 2019, en miles de euros (CREM, 2020a)

<u>Tipo de industria</u>	<u>Producción (en miles de €)</u>
Industria de la alimentación	5.748.995
Procesado y conservación de carne y elaboración de productos cárnicos	1.432.972
Procesado y conservación de pescados, crustáceos y moluscos	160.155
Procesado y conservación de frutas y hortalizas	1.289.704
Fabricación de aceites y grasas vegetales y animales	31.407
Fabricación de productos lácteos	127.156
Fabricación de productos de molinería, almidones y productos amiláceos	38.739
Fabricación de productos de panadería y pastas alimenticias	120.308
Fabricación de otros productos alimenticios	1.173.354
Fabricación de productos para la alimentación animal	1.375.201
Fabricación de bebidas	330.820

La generación de biorresiduos en el sector de la industria agroalimentaria es importante sobre todo en cuanto a su volumen o cantidad, ya que se incluyen en esta clasificación los restos de la materia prima que son desechados en el proceso de elaboración de productos alimentarios bien

por destríos iniciales, bien por descartes en la adecuación del producto o materias primas agotadas, además de productos que no tienen la calidad comercial.

Los principales biorresiduos con composición lignocelulósica generados en la industria agroalimentaria de la Región son los huesos de los frutos, especialmente de frutales como como melocotón y albaricoque, cuyo principal destino es para su valorización energética en calderas de biomasa. También tienen especial relevancia el hueso de aceituna, así como la cáscara de los frutos secos y los raspones de uva procedentes de la producción de vino.

En cuanto a la producción de hueso de aceituna, este procede principalmente de la producción de aceite, cuyo cultivo en la Región ascendió en 2019 a 21.815 ha y 55.247 Tm, muy por encima de la producción de aceituna de mesa (892 ha y 3.456 Tm) (CREM, 2020b). En cuanto a las aplicaciones, la valorización energética es mayoritaria, pues la comercialización del hueso de aceituna como biocombustible genera un negocio de 50,7 millones de euros anuales (Oleorevista, 2018). Sin embargo, el hueso de aceituna es un subproducto muy versátil, y sus usos van desde material adsorbente para la eliminación de contaminantes en aguas residuales, relleno de almohadas, aditivo para pinturas, plaguicidas (Fragata, 2020), fabricación de recubrimientos para muebles (Olimerca, 2018a), o incluso como relleno para campos de fútbol (Olimerca, 2020). Se ha investigado su aplicación como sustituto de la arena en preparación de mortero de construcción, que aunque tiene propiedades mecánicas inferiores, también es más ligero y con menor conductividad térmica (Oleorevista, 2019). El hueso de aceituna se emplea también en la fabricación de alimentos funcionales, que aprovechan el alto contenido de proteínas, fibra y omega-3 presente en este subproducto (Oleorevista, 2016; Olimerca, 2018b). Además, se puede utilizar como materia prima en la producción de bioplásticos (AIMPLAS, 2019; Biolive, n.d.)

En la Región de Murcia, el fruto seco cuyo cultivo predomina es la almendra, colocando a Murcia en 2ª posición en el ranking de producción nacional detrás de Andalucía con 79.921 ha con una producción de almendra en cáscara es de 25.855 Tm/año en la Región (CREM, 2020b). De la almendra se obtiene una amplia gama de productos: almendra en piel, repelada, y todo tipo de transformados de almendra (filetes, palitos, granillo, harina, aceite de almendra, etc.). Así pues, el principal residuo generado de la producción de estos productos son cáscaras y pieles en su mayoría, que se utilizan para su combustión en calderas industriales, directa o tras una conversión previa en pellets o briquetas. Por otro lado, la deshidratación de estos subproductos también puede dar lugar a harinas que se utilizan como excipientes en alimentación animal. La cantidad de residuo generado del descascarado de la almendra va a depender de la variedad de la misma, aunque varía entre el 61 y el 80% (ANDA, n.d.).

Europa es el primer productor de vino, y encabezan la lista Francia, Italia y España. El sector vinícola es importante en la Región de Murcia, lo que se ve reflejado tanto en la producción agrícola (22.084 ha de viñedos para vino, con una producción de 80.662 Tm). Las cerca de 90 bodegas de la Región abarcan una amplia oferta de tintos, rosados, blancos y vinos dulces. Los datos declarados de la campaña 2019-2020 recogen una producción de 1.243.203 Hectolitros

de vino, de los que aproximadamente un 88,6% es tinto/rosado y un 11,4% blanco (INFOVI & MAPA, 2020). Los subproductos orgánicos sólidos de la producción de vino incluyen orujo de uva, raspones, lías de vino y lodos. Estos materiales son a menudo tratados como residuos destinados a la extracción en destilerías, compostaje, o en el caso de las lías del vino para la extracción ácido tartárico. De estos residuos, los que tienen caracterización de biomasa lignocelulósica son los raspones. Suponen el 5% del peso del racimo y una producción de 6,25 kg por 100 kg de vendimia (AINIA, 2013). Tiene su origen en el despalillado del racimo, operación en la cual se separa de forma centrífuga las uvas del racimo. Es un material lignocelulósico susceptible de valorización. Normalmente su destino son los rellenos sanitarios, mezclándolo con otros residuos de la vinificación y como biomasa para la combustión en caldera en la propia bodega minoritariamente.

6.3. El sector forestal en la Región de Murcia. Biomasa forestal residual

La Región de Murcia cuenta con cerca de 319.000 hectáreas arboladas (MITECO, 2008), lo que supone un 28% de la superficie regional. La mayor extensión forestal en la Región de Murcia está localizada en las comarcas del Noroeste, río Mula, norte de Lorca, Sierra Espuña, Cieza y Ricote, con una superficie de 225.900 ha. Son zonas eminentemente montañosas, con gran número de sierras e importantes superficies forestales. La formación dominante son los pinares de pino carrasco, cuyas masas ocupan una extensión de 248.328 ha (“Los Pinares de Pino Carrasco,” 2015).

El resto de formaciones, en función de la superficie ocupada en la zona de estudio, son mezcla de *P. halepensis* y *P. nigra*; matorral con arbolado ralo o disperso; encinares y encinares con pinar; sabinas y enebrales con pinar; pinares de *P. nigra*; y, pinares de *P. pinaster* y *P. nigra* con *P. halepensis*.

La biomasa forestal residual es la fracción biodegradable de los productos y residuos generados en los montes. Está formada por los materiales vegetales procedentes de operaciones silvícolas como podas, clareos, cortas fitosanitarias y desbroces, residuos de aprovechamientos madereros o leñas y suponen, en la Región de Murcia la generación de unas 100.000 Tm/año (Plan de Residuos Región de Murcia 2016-2020, 2016). La biomasa forestal residual es un producto poco valorizado que complementa los actuales aprovechamientos de la madera, por lo que su aprovechamiento con fines energéticos puede dar salida a este producto, cambiando su consideración de residuo de la actividad forestal por la de recurso con posibilidades de aprovechamiento. De entre las formaciones arboladas en la Región de Murcia, las masas de pino carrasco hacen de los montes de dichas comarcas un claro ejemplo de posibilidad de aprovechamiento sostenible para el mercado de la biomasa, actualmente en auge.

7. Selección de las biomásas a estudiar

Con la información recogida en el apartado 6 sobre la producción de biomasa lignocelulósica residual en la Región de Murcia, a continuación, se enumeran las que se consideran interesantes para el estudio de su fraccionamiento en celulosa, hemicelulosa y lignina. Los criterios empleados son la relevancia de su producción en la Región, estacionalidad y disponibilidad y accesibilidad al muestreo, así como por el interés mostrado por los productores de la biomasa en buscar una gestión alternativa de la misma.

- **Hueso de albaricoque.** En la región de Murcia se generan 1.400 Tm/año de hueso de albaricoque procedentes de la industria conservera (AGRUPAL, CTC et al. 2013). Tiene una composición en celulosa de entre 26,5 y 38 %, de hemicelulosa de entre 23,7 y 33,5 y de lignina de 23,4-51,43 % (Allouch et al., 2019; Cañellas et al., 1992). Debido a las restricciones ocasionadas por la pandemia, durante la temporada del albaricoque no fue posible adquirir muestra para comenzar los ensayos.
- **Hueso de melocotón.** En la Región de Murcia se generan 5.580 Tm/año de huesos de melocotón procedentes de la industria conservera (AGRUPAL, CTC et al. 2013). Según el trabajo de Li et al. (2016), tiene una composición de un 39,41% de celulosa, 26,23 % de hemicelulosa y 34,36% de lignina.
Debido a las restricciones ocasionadas por la pandemia, durante la temporada del albaricoque no fue posible adquirir muestra para comenzar los ensayos.
- **Cáscara de almendra.** En la Región de Murcia se generan 25.855 Tm/año de almendra en cáscara (CREM, 2020b), con rendimientos de entre el 26 y el 33% (Méndez et al., 2020) Considerando un rendimiento promedio de un 30%, la producción de cáscara de almendra sería de unas 18.000 Tm/año. Tiene una composición en celulosa de entre 22,36-50,7 % y de lignina de 20,4-27 %. Messaoudi et al. (2019) caracterizaron la cáscara de almendra, encontrando que tiene una distribución de compuestos estructurales de 49,52% de celulosa, 34,09% de hemicelulosa y 16,39% de lignina.
No se ha seleccionado esta biomasa debido a la falta de disponibilidad de la misma debido a la estacionalidad, pues se recolectan en octubre.
- **Paja de cereal.** Como se comentó en el apartado 6.1, en la Región de Murcia, en 2018 se generaron 17.457 Tm de paja cosechada de cebada, 14.029 Tm de avena y 4.829 Tm, de paja trigo (Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 2020). Cuando se pudieron comenzar los trabajos experimentales, se contactó con la empresa HARIMSA, que fue la proveedora de las muestras de paja de cereales para el proyecto INFO Optistraw, 2019, y en ese momento solo disponían de muestras de paja de trigo. A pesar de que este cereal es el tercero en importancia en la Región, muy por detrás de la cebada y la avena, se decidió no dilatar más el comiendo de los trabajos pues el trigo es el cereal más cultivado en el mundo, con más de

731 millones de toneladas en 2018, y el segundo a nivel nacional (7.985.725 Tm frente a las 9.129.535 Tm de la cebada) (FAOSTAT_data_1-29-2020, n.d.).

En la bibliografía se han encontrado composiciones en celulosa de entre 31,58- 56,5%, hemicelulosa de 26,7-33,45% y lignina 15,8-23,3% (Adapa et al., 2009; Carroll & Somerville, 2009; Santos et al., 2015; Sun & Cheng, 2002; Vergara Alarcón, 2019) para la paja de trigo.

- **Olivo.** Del cultivo del olivo se generan dos tipos de biomasa lignocelulósica: las podas, que tienen una composición de 40,15-44,14% de celulosa, 26,95-54,05% de hemicelulosa, y 1,8-32,9 % de lignina (Córdoba Ramos et al., 2020; Santos et al., 2015) y el hueso, con 22,61-60,33% de celulosa, 22,28-33,66% de hemicelulosa, y 27,39-43,73 % de lignina (Álvarez Rodríguez et al., 2012; Córdoba Ramos et al., 2020). En cuanto a disponibilidad temporal, se descartan las podas, pues esta se lleva a cabo tras la recogida del fruto, entre noviembre y diciembre. Además, por su contenido en hemicelulosa, resulta más interesante el hueso. Las muestras fueron proporcionadas por la cooperativa agraria FRUSEMUR, que disponía de ellas cuando se comenzaron los trabajos experimentales.

Teniendo en cuenta que el hueso puede suponer entre el 10 y el 30% en peso de la aceituna (Córdoba Ramos et al., 2020), de la Tabla 1 se puede obtener que en la Región se generan entre 5,9 y 17,6 mil toneladas de hueso de aceituna.

- **Viticultura.** Al igual que el caso del olivo, de la producción vitivinícola se pueden aprovechar varios residuos como fuente de biomasa lignocelulósica, como lo son las podas y los raspones. Las podas contienen aproximadamente un 67,0% celulosa, 19% hemicelulosa y 20,5% lignina, según Córdoba Ramos et al. (2020).

En cuanto al raspón de uva, se han encontrado resultados muy diversos en la bibliografía para su composición: 15,84% celulosa, 18,67% hemicelulosa y 65,49% lignina según en Córdoba Ramos et al. (2020), y de 39,53% celulosa, 12,23% hemicelulosa y 48,25% lignina según Álvarez Rodríguez et al. (2012).

De los datos expuestos en el apartado 6.2 se estima una producción de raspones de uva de unas 5.000 Tm/año en la Región de Murcia.

Entre estos dos tipos de biomasa, se ha seleccionado el raspón por el interés mostrado por los propios viticultores, pues la poda es más fácilmente aprovechada para la valorización energética.

- **Residuos de pino.** En la bibliografía se han encontrado datos de la composición de diversos residuos procedentes del pino: agujas cortadas (frescas) o caídas (muertas), serrín procedente de la madera del pino, o sin especificar, encontrando valores que oscilan entre el 31,9-47,9% para la celulosa, 10,3-25,5% de hemicelulosa y 28,6-54,3% de lignina (Carroll & Somerville, 2009; Girisha et al., 2003; Li et al., 2016).

Para este estudio se ha seleccionado pino carrasco por ser esta variedad muy abundante en la Región. Del árbol se podrían aprovechar varias partes, como las piñas, las agujas o las ramas.

Se ha seleccionado la poda de pino, constituida por ramas, agujas y piñas, porque se estima que en el aprovechamiento de la biomasa forestal residual estas tres partes del pino estará mezcladas.

Las muestras de poda de pino fueron recogidas en una finca privada en Roche, Cartagena.

Es necesario aclarar que la composición en celulosa, hemicelulosa y lignina, se ha calculado con los datos bibliográficos para ajustarlos al 100%, tal y como se presentarán en este trabajo; es decir, es la distribución de estas tres sustancias en la fracción estructural de la biomasa lignocelulósica.

8. Caracterización inicial

Para poder conocer los rendimientos del proceso de extracción de xilosa de la hemicelulosa originalmente presente en la biomasa, así como de celulosa y lignina es necesaria la caracterización inicial del material lignocelulósico empleado.

8.1. Materiales y métodos

En este apartado se presenta la metodología seguida para la determinación de los compuestos principales de la biomasa estudiada. Hay que apuntar que se asumió que en la composición de la biomasa lignocelulósica hay únicamente cinco grupos de compuestos: extractivos (orgánicos e inorgánicos), celulosa, hemicelulosa, lignina e inorgánicos insolubles. Esta aproximación ha sido realizada por muchos autores, como por ejemplo Ayeni et al. (2015), Li et al. (2004) y Yang et al. (2006) entre otros. Por otro lado, es interesante señalar que la determinación de cada componente se ha hecho de forma secuencial: extractivos, hemicelulosa, celulosa, lignina e inorgánicos insolubles.

En primer lugar, se determinan los extractivos mediante el método de la fibra de detergente neutro (NDF). La hemicelulosa se calcula mediante la diferencia entre fibra de detergente neutro (NDF) y la fibra de detergente ácido (ADF). Estos dos parámetros, además de la celulosa y la lignina se determinan al igual que hicieron Messaoudi et al. (2019), mediante el método de Van Soest, aunque esta vez, con las modificaciones propuestas por Chai & Udén (1998) y por Udén (2006).

La NDF se prepara colocando en un frasco de vidrio de borosilicato aproximadamente 1 g de muestra homogeneizada; se añaden 100 ml de solución NDF (30 g/l de laurilsulfato de sodio, 18,61 g/l de ácido etilendiaminotetraacético disódico (EDTA) dihidrato, 6,81 g/l de borato de sodio decahidrato, 4,56 g/l de hidrógeno fosfato disódico anhidro, 10 ml/l de 2-etoxietanol), 2 ml de decahidronaftaleno y 0,5 g sulfito de sodio. Se cubre la botella con su tapón, pero sin enroscarlo del todo y se incuba en un horno a 90°C durante 16 h o durante la noche. Una hora antes del final de la incubación, se añaden 0,1 ml de alfa-amilasa. A continuación, se filtra a vacío en filtro de papel de 7-8 µm previamente tarado (Udén, 2006). Después de enjuagarse dos veces con agua hirviendo y dos veces con acetona, la muestra se seca durante la noche a 100 °C y se

pesa. El residuo, llamado "fibra detergente neutra, NDF", contiene celulosa, lignina y minerales insolubles (principalmente sílice) (Holtzapfle, 2003b).

La ADF consiste en poner en contacto la NDF con 100 ml de disolución de detergente ácido (49 g/l H₂SO₄ y 20 g/l de bromuro de hexadeciltrimetilamonio). Se agrega decahidronaftaleno (2 ml) y el contenido se incuba en placa calefactora durante 1 h tapado sin enroscar. Luego, el contenido del frasco se filtra a vacío, conservando el clarificado y lavando el residuo sólido (ADF) con agua hirviendo y acetona. La ADF se seca a 100 ° C y se pesa. El residuo, llamado "fibra detergente ácida, ADF", contiene celulosa, lignina y minerales insolubles (principalmente sílice). Por una parte, el clarificado obtenido, en el cual está contenida la hemicelulosa disuelta, se caracteriza mediante HPLC en laboratorio externo para la determinación del contenido en azúcares simples, con especial interés en la xilosa.

Por otro lado, para la determinación del contenido en celulosa, el ADF se pone en contacto durante 3 h con ácido sulfúrico al 72% enfriado a 15°C, suficiente para cubrir el sólido y luego se lava a fondo con agua caliente. El residuo se filtra, se seca a 100 °C durante 8 h y se pesa. La pérdida de peso corresponde al contenido de celulosa (Holtzapfle, 2003a).

El residuo sólido contiene principalmente la denominada lignina de detergente ácido (o ADL, por sus siglas en inglés), que es la lignina insoluble al mismo. Este residuo sólido también contiene los compuestos inorgánicos insolubles. Para determinar estos últimos, se lleva a cabo la calcinación del ADF a 540°C. Así, la diferencia entre el residuo seco y el calcinado, será el contenido en lignina de la muestra.

Adicionalmente a esta caracterización, a la biomasa bruta se le lleva a cabo un análisis inmediato, mediante análisis termogravimétrico (TGA) para conocer su humedad (a 105°C) y materia volátil y cenizas (a 540°C). Además, para conocer su contenido inorgánico, se solicita a laboratorio externo una fluorescencia de rayos X (FRX).

8.2. Resultados

En la Tabla 3 se muestran los resultados del análisis inmediato de las biomásas utilizadas, mientras que en la Tabla 4 se muestran el análisis FRX de las mismas.

Tabla 3. Análisis inmediato de las biomásas lignocelulósicas estudiadas

Biomasa	Humedad (%)	Volátil b.s. (%)	Cenizas b.s. (%)
Paja de Trigo (PT)	4,16	93,98	6,03
Hueso de Aceituna (HA)	5,62	86,39	13,62
Raspón de Uva (RU)	4,83	82,95	17,06
Podas de pino (PP)	6,94	80,57	19,43

Tabla 4. Contenido en inorgánicos de las muestras de biomasa, en porcentaje

Biomasa	Si	K	Ca	Cl	Mg	S	Al	Fe	P	Na	Mn
P.T.	2,090	1,384	0,497	0,150	0,092	0,077	0,075	0,057	0,042	0,021	0,0061
H.A.	0,091	0,394	0,321	0,031	0,037	0,054	0,026	0,047	0,038	n.d.	0,0015
R.U.	0,055	2,077	0,830	0,012	0,116	0,093	0,010	0,010	0,111	n.d.	0,0008
P.P.	0,242	0,525	0,999	0,325	0,125	0,103	0,081	0,046	0,100	0,150	0,0019

Como se puede ver en la Tabla 4, la paja de trigo tiene un contenido nada despreciable de sílice. Sin embargo, como se aprecia en la Tabla 5, no lo suficiente como para que las cenizas insolubles en ácido sean significativas, al igual que para las otras tres biomasa estudiadas. En la Tabla 5 además, se muestra el contenido en NDF, ADF, ADL y cenizas insolubles.

Tabla 5. Caracterización inicial de las muestras de biomasa lignocelulósica

Biomasa	NDF (%)	ADF (%)	ADL (%)	Inorg. Insolubles (%)
P.T.	78,8	43,0	9,0	0,0
H.A.	87,7	52,9	23,4	0,0
R.U.	51,6	43,7	21,8	0,0
P.P.	69,9	48,0	27,2	0,0

En la Tabla 6 se muestra el cálculo de los componentes de la biomasa, y en la Tabla 7, los componentes estructurales pero en base libre de extractivos, es decir, considerando solamente su contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina.

Tabla 6. Caracterización inicial de las muestras de biomasa lignocelulósica

Biomasa	Extractivos (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
P.T.	21,16%	33,36%	35,87%	8,99%
H.A.	12,26%	30,05%	34,86%	23,37%
R.U.	48,42%	21,98%	7,88%	21,79%
P.P.	30,09%	20,42%	21,89%	27,23%

Tabla 7. Caracterización inicial de las muestras de biomasa lignocelulósica, en base libre de extractivos

Biomasa	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
P.T.	42,33	45,52	11,41
H.A.	34,27	39,74	26,65
R.U.	42,60	15,28	42,24
P.P.	29,21	31,32	38,96

Comparando los resultados obtenidos en la caracterización de los constituyentes estructurales de la biomasa estudiada (Tabla 7) con lo que se han encontrado en la bibliografía, y que se comentaron en el apartado 7, puede verse que efectivamente la paja de trigo se encuentra en los rangos de celulosa de entre 31,58- 56,5%. Sin embargo, la hemicelulosa excede el máximo de 33,45% hallado, mientras que la lignina está por debajo del 15,8 (Adapa et al., 2009; Carroll

& Somerville, 2009; Santos et al., 2015; Sun & Cheng, 2002; Vergara Alarcón, 2019). Esto podría deberse a la normal variabilidad causada por el origen de la biomasa. Sin embargo, no puede obviarse el hecho de que el método aquí empleado para la determinación de la lignina, cuantifica la misma que es insoluble tanto a la disolución de detergente ácido como al ácido sulfúrico concentrado. Si una fracción de la lignina de la paja de trigo fuera soluble en medio ácido, resultaría en un incremento del contenido de hemicelulosa en perjuicio de una disminución en la concentración de lignina. Esto mismo ocurre en la caracterización del hueso de aceituna. la celulosa se encuentra en el rango de 22,61-60,33%, mientras que la hemicelulosa supera el máximo de 33,66% pudiendo estar infravalorada la lignina, por debajo del mínimo de 27,39% hallado por Álvarez Rodríguez et al. (2012) y Córdoba Ramos et al. (2020).

En cuanto al raspón de uva, destaca que la lignina también se encuentra por debajo de los mínimos bibliográficos, pero esta vez en favor de la celulosa, que se encuentra por encima de los valores referidos por Álvarez Rodríguez et al. (2012).

Por último, las podas de pino aquí caracterizadas contienen algo más de hemicelulosa y menos de celulosa que las referencias publicadas por (Carroll & Somerville, 2009; Girisha et al., 2003; Li et al., 2016).

La caracterización de los azúcares hidrolizados en la fracción líquida, en teoría los monómeros constituyentes de la hemicelulosa de la biomasa, se lleva a cabo mediante barrido de azúcares. En un principio, se determinaron los azúcares libres pues se estimó que la hemicelulosa se ha hidroliza por completo en la disolución ADF. Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla 8.

Como se puede ver en la Tabla 8, la suma de los azúcares hidrolizados es bastante inferior al porcentaje de hemicelulosa, calculada como la pérdida de peso que se produjo sobre la biomasa al lavarla con la disolución ADF, como se explica en el apartado 8.1. Esta diferencia puede deberse a que la hemicelulosa presente, si bien se encuentra hidrolizada en la fracción líquida, puede que se haya quedado en forma de oligómeros, no detectables por el método de HPLC empleado. Así pues, se decidió someter estas muestras a una segunda etapa de hidrólisis, para realizar un nuevo barrido de azúcares, los azúcares totales (Tabla 9). En esta se aprecia que los resultados no son muy diferentes. Es más, en algunos casos, se detectó más concentración de azúcares cuando no se realizaba una hidrólisis adicional. Esto podría deberse a que el tratamiento realizado para hidrolizar los oligómeros pudiera degradar las moléculas de azúcares simples, más lábiles, y que así son concentración se viera mermada.

Tabla 8. Barrido de azúcares libres de la fracción líquida obtenida tras el tratamiento con la solución ADF

Biomasa	Arabinosa	Fructosa	Fucosa	Galactosa	Glucosa	Manosa	Ramnosa	Xilosa	Total
P.T.	2,70	0,00	0,00	0,69	0,66	0,02	0,04	17,97	22,08
H.A.	0,00	0,00	0,00	0,67	0,23	0,04	0,27	11,54	12,76
R.U.	0,65	0,04	0,06	0,73	1,07	0,26	0,12	2,21	5,15
P.P.	2,14	0,00	0,00	1,76	0,00	2,08	0,00	2,08	8,05

Paralelamente, se analizaron también los azúcares totales mediante el método de Luff-Schoorl. En la Tabla 10 se comparan los resultados de este último análisis con la composición de hemicelulosa y con la suma de azúcares de sendos barridos.

Tabla 9. Barrido de azúcares totales de la fracción líquida tras el tratamiento con la solución ADF

Biomasa	Arabinosa	Fructosa	Fucosa	Galactosa	Glucosa	Manosa	Ramnosa	Xilosa	Total
P.T.	2,84	0,38	0,00	1,60	0,76	0,03	0,04	14,87	20,52
H.A.	0,00	0,00	0,00	0,68	0,24	0,04	0,28	11,71	12,94
R.U.	0,72	0,60	0,07	1,58	1,24	0,92	0,13	2,41	7,67
P.P.	2,21	0,00	0,00	2,35	0,00	2,30	0,00	1,17	8,03

Tabla 10. Comparación de los azúcares totales presentes en la fracción líquida de la ADF

Biomasa	% Hemicelulosa	% Azúcares Luff-Schoorl	% Azúcares libres	% Azúcares totales
P.T.	35,87	18,31	22,08	20,52
H.A.	34,86	23,05	12,76	12,94
R.U.	7,88	4,68	5,15	7,67
P.P.	21,89	14,93	8,05	8,03

De la Tabla 10 se desprende que todos los análisis de azúcares dieron resultados bastante inferiores a los del valor de hemicelulosa. Estos valores por defecto parecen deberse, como ya se ha comentado, tanto a la hidrólisis incompleta del polisacárido, como a la degradación de algunos monómeros. En el caso del raspón de uva, sin embargo, se consigue recuperar prácticamente todos los azúcares constituyentes de la hemicelulosa.

En relación a los constituyentes de la hemicelulosa en cada biomasa, tras la observación de las Tabla 8 y Tabla 9, queda latente la variabilidad en la composición en función del origen de la biomasa. El monómero principal es, con mucha diferencia, la xilosa en el caso de la paja de trigo y el hueso de aceituna. De hecho, a la vista de estos resultados, estas dos serían, a priori, las biomásas más interesantes a procesar para la obtención de este sacárido. El caso del hueso de aceituna, podría decirse que su hemicelulosa es prácticamente un homopolisacárido de xilosa, con apenas presencia de glucosa y ramnosa. En el caso de la paja de trigo, el siguiente constituyente mayoritario es la arabinosa. El raspón de uva es la materia prima con mayor heterogeneidad, aunque su componente mayoritario es, igualmente, la xilosa. La poda de pino, sin embargo, está constituido, prácticamente a partes iguales, por arabinosa, galactosa, manosa y xilosa.

9. Referencias

- (European Commission), D.-G. for C. (2017). *La UE y la unión de la energía y la acción por el clima - Publications Office of the EU*. <https://doi.org/10.2775/33674>
- Adapa, P., Tabil, L., & Schoenau, G. (2009). Compaction characteristics of barley, canola, oat and wheat straw. *Biosystems Engineering*, 104(3), 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2009.06.022>
- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B. (2011). Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, 29(6), 675–685. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>
- AIMPLAS. (2019). *Proyecto GOOLIVA*. <https://www.gooliva.com/>
- AINIA. (2013). *Aprovechamiento y valorización de los compuestos bioactivos de los subproductos vitivinícolas. Proyecto BIOACTIVE*. <http://www.agroalimentarias.coop/ficheros/doc/02252.pdf>
- Alejandre-Paniagua, M. A. (2019). *“Pretatamiento de bagazo de agave mediante oxidación avanzada usando ozono para su uso en generación de biocombustibles” (Tesis de Licenciatura)*. 1–81.
- Allouch, D., Popa, M., Asachi, G., & Lisa, G. (2019). CHARACTERIZATION OF COMPONENTS ISOLATED FROM ALGERIAN APRICOT SHELLS (PRUNUS ARMENIACA L.) Adsorptions of copper(II) View project Strategies and solutions for eco-design and eco-innovation of some processes and products from recyclable materials consideri. *Cellulose Chemistry and Technology*, 53(9–10), 851–859. <https://www.researchgate.net/publication/337547574>
- Álvarez Rodríguez, A., Pizarro García, C., & Folgueras Díaz, M.-B. (2012). Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico. *Repositorio Institucional de La Universidad de Oviedo*, 1–12.
- ANDA. (n.d.). *Descalmenra - Asociación Nacional de Descascaradores de Almendra*. Retrieved October 27, 2020, from <https://www.descalmenra.com/es/almendra-variedades.aspx>
- Annevelink, E.; Bos, Harriëtte L.; Harmsen, P. (2010). *Background information and biorefinery status, potential and Sustainability: Task 2.1.2 Market and Consumers; Carbohydrates*. https://www.researchgate.net/publication/254848033_Background_information_and_biorefinery_status_potential_and_Sustainability_Task_212_Market_and_Consumers_Carbohydrates
- Arevalo-Gallegos, A., Ahmad, Z., Asgher, M., Parra-Saldivar, R., & Iqbal, H. M. N. (2017). Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero waste approach—A review. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 99, pp. 308–318). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.097>
- Barroso Casillas, M. (2010). *Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería*. 117. http://oa.upm.es/10559/1/MIGUEL_BARROSO_CASILLAS.pdf

- Behera, S., Arora, R., Nandhagopal, N., & Kumar, S. (2014). Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.047>
- Bhatia, S. K., Jagtap, S. S., Bedekar, A. A., Bhatia, R. K., Patel, A. K., Pant, D., Rajesh Banu, J., Rao, C. V., Kim, Y. G., & Yang, Y. H. (2020). Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: Effect of key parameters, technological improvements, and challenges. *Bioresource Technology*, 300, 122724. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122724>
- Biolive. (n.d.). *Biolive Biological and Chemical Technologies*. Retrieved October 27, 2020, from <http://www.biolivearge.com/indexen.html>
- BioPlat, & Suschem. (2017). *Biorrefinerías en España*.
- Blengini, G. A. ; (2019). *Recovery of critical and other raw materials from mining waste and landfills State of play on existing practices*. <https://doi.org/10.2760/600775>
- Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P., & Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chem.*, 15(3), 550. <https://doi.org/10.1039/C2GC36364J>
- Cañellas, J., Femenia, A., Rosselló, C., & Soler, L. (1992). Chemical composition of the shell of apricot seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 59(2), 269–271. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740590220>
- Cardona, E., Llano, B., Peñuela, M., Peña, J., & Rios, L. A. (2018). Liquid-hot-water pretreatment of palm-oil residues for ethanol production: An economic approach to the selection of the processing conditions. *Energy*, 160, 441–451. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.045>
- Carels, N. (2011). The Challenge of Bioenergies: An Overview. In *Biofuel's Engineering Process Technology*. InTech. <https://doi.org/10.5772/16403>
- Carroll, A., & Somerville, C. (2009). Cellulosic biofuels. *Annual Review of Plant Biology*, 60, 165–182. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.043008.092125>
- Cesário, M. T. F., & de Almeida, M. C. M. D. (2015). *Lignocellulosic Hydrolysates for the Production of Polyhydroxyalkanoates* (pp. 79–104). https://doi.org/10.1007/978-3-662-45209-7_4
- Chai, W., & Udén, P. (1998). An alternative oven method combined with different detergent strengths in the analysis of neutral detergent fibre. *Animal Feed Science and Technology*, 74(4), 281–288. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(98\)00187-4](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(98)00187-4)
- Cherubini, F., Jungmeier, G., Willke, T., & Cherubini, F. (2009). *Toward a common classification approach for biorefinery systems*. <https://doi.org/10.1002/bbb.172>
- COM 614 final. (2015). *Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular*.
- Córdoba Ramos, M. de G., Marín González, A., Benito Bernáldez, M. J., Aranda Mediana, E., Pérez

- Nevado, F., Hernández León, A., Ruíz-Moyano Seco de Herrera, S., Rodríguez Jiménez, A., Casquete Palencia, R., Pereira Jiménez, C., Mesías, F. J., Elghannam, A., Serradilla, M. J., Delgado Adámez, J., & Velázquez Otero, R. (2020). *Nuevas oportunidades basadas en la inversión en I+D+i para la valorización de los subproductos generados en la agroindustria extremeña*.
- CREM. (2020a). *CREM - DATOS BÁSICOS DE LA REGIÓN DE MURCIA (actualización continua) - 1. Principales macromagnitudes según actividad económica principal de la empresa*. https://econet.carm.es/inicio/-/crem/sicrem/PU_datosBasicos/sec60.html
- CREM. (2020b). *CREM - DATOS BÁSICOS DE LA REGIÓN DE MURCIA (actualización continua) - 2. Evolución de la superficie y producción según tipo de cultivo*. https://econet.carm.es/inicio/-/crem/sicrem/PU_datosBasicos/sec49.html
- De Jong, Ed; van Ree, R. (2009). *Biorefineries: adding value to the sustainable utilisation of biomass*.
- De Jong, E., & Jungmeier, G. (2015). *Bioreenery Concepts in Comparison to Petrochemical Reeneries*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63453-5.00001-X>
- Dirección General de la Industria Alimentaria. (2020). *INFORME ANUAL DE LA INDUSTRIA ALIMENTARIA ESPAÑOLA PERIODO 2019-2020 MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACIÓN DIRECCIÓN GENERAL DE LA INDUSTRIA ALIMENTARIA SUBDIRECCIÓN GENERAL DE COMPETITIVIDAD DE LA CADENA ALIMENTARIA*.
- DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE*. (2009).
- FAOSTAT_data_1-29-2020. (n.d.).
- Fragata. (2020). *Usos de la aceituna que seguro desconocías - Aceitunas Fragata*. <https://www.fragata.es/es/actualidad/blog/conociendo-la-aceituna/usos-que-ni-te-imaginabas-del-hueso-de-la-aceituna>
- García-Suárez, E. J. (2019). *Tecnologías para el aprovechamiento de biomasa lignocelulósica y sus aplicaciones. Encuentro de Pueblos y Ciudades Por La Sostenibilidad*.
- Girisha, G. K., Condrón, L. M., Clinton, P. W., & Davis, M. R. (2003). *Decomposition and nutrient dynamics of green and freshly fallen radiata pine (Pinus radiata) needles. Forest Ecology and Management, 179(1-3), 169-181*. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(02\)00518-2](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(02)00518-2)
- González Álvarez, J. (2018). *Las Biorrefinerías: aplicación a materiales y residuos lignocelulósicos. Horizonte 2050 - Instituto Español de Estudios Estratégicos (IEEE), 1-16*.
- Hassan, S. S., Williams, G. A., & Jaiswal, A. K. (2018). *Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, 262(April), 310-318*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099>
- Hendriks, A. T. W. M., & Zeeman, G. (2009). *Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, 100(1), 10-18*.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.027>

Holtzapple, M. T. (2003a). Cellulose. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 998–1007. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00185-1>

Holtzapple, M. T. (2003b). Hemicellulose. *Structure*, 3060–3070.

INFOVI, & MAPA. (2020). *INFOVI Enero 2020*. https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/datosinfovienero2020_tcm30-536015.pdf

Jönsson, L. J., & Martín, C. (2016). Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource Technology*, 199, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>

Kucharska, K., Rybarczyk, P., Hołowacz, I., Łukajtis, R., Glinka, M., & Kamiński, M. (2018). Pretreatment of lignocellulosic materials as substrates for fermentation processes. *Molecules*, 23(11), 1–32. <https://doi.org/10.3390/molecules23112937>

Kumar, A. K., & Sharma, S. (2017). Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and Bioprocessing*, 4(1). <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0137-9>

Kumari, D., & Singh, R. (2018). Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90(March), 877–891. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.111>

Kunaver, M., Jasiukaityte, E., & Čuk, N. (2012). Ultrasonically assisted liquefaction of lignocellulosic materials. *Bioresource Technology*, 103(1), 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.051>

Li, R., Zeng, K., Soria, J., Mazza, G., Gauthier, D., Rodriguez, R., & Flamant, G. (2016). Product distribution from solar pyrolysis of agricultural and forestry biomass residues. *Renewable Energy*, 89, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.071>

Los pinares de pino carrasco. (2015). In *Inventario Forestal Nacional*. https://www.mapa.gob.es/es/desarrollo-rural/temas/politica-forestal/phalepensis_tcm30-153816.pdf

Méndez, J., Varó, P., Navarro, J., & Gálvez, R. (2020). *Actividades de Demostración y Transferencia 2018*.

Messaoudi, Y., Smichi, N., Bouachir, F., & Gargouri, M. (2019). Fractionation and Biotransformation of Lignocelluloses-Based Wastes for Bioethanol, Xylose and Vanillin Production. *Waste and Biomass Valorization*, 10(2), 357–367. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0062-3>

Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación. (2020). *Anuario de estadística 2019*. <https://www.mapa.gob.es/estadistica/pags/anuario/2019/anuario/AE19.pdf>

MITECO. (2008). *Mapa Forestal de España MFE50, Octubre 2008*. https://www.miteco.gob.es/estadistica/pags/anuario/2009/AE_2009_12.pdf

- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., & Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96(6), 673–686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>
- Mutsengerere, S., Chihobo, C. H., Musademba, D., & Nhapi, I. (2019). A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 104(May 2018), 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.030>
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 14, Issue 2, pp. 578–597). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
- Núñez, C. E. (2008). *PULPA Y PAPEL I. Química de la madera. Introducción y análisis* (pp. 52–56).
- Observatorio de las Ocupaciones. (2019). *Informe del Mercado de Trabajo de Murcia*. www.sepe.es
- Oleorevista. (2016). *¿Dónde van a parar los huesos que se extraen de las aceitunas?* <https://www.oleorevista.com/?p=375534>
- Oleorevista. (2018). *Las ventas del hueso de aceituna como biocombustible ascienden a casi 51 millones de euros anuales*. <https://www.oleorevista.com/?p=378988>
- Oleorevista. (2019). *La UJA descubre una nueva funcionalidad de los huesos de aceituna*. <https://www.oleorevista.com/?p=380021>
- Olimerca. (2018a). *Nuevos usos y aplicaciones para el hueso de aceituna*. *Revista Olimerca*. <https://www.olimerca.com/noticiadet/nuevos-usos-y-aplicaciones-para-el-hueso-de-aceituna/c71d092d663873cbdc73e385bfc38407>
- Olimerca. (2018b). *Una harina de hueso de aceituna premiada en SIAL 2018*. *Revista Olimerca*. <https://www.olimerca.com/noticiadet/una-harina-de-hueso-de-aceituna-premiada-en-sial-2018/1e18925ff5092c1279d102a5fc2000dc>
- Olimerca. (2020). *Huesos de aceituna para el suelo de un campo de fútbol*. *Revista Olimerca*. <https://www.olimerca.com/noticiadet/huesos-de-aceituna-para-el-suelo-de-un-campo-de-futbol/63f6680e58e25f575f495ba0ce9118ea>
- Plan de residuos Región de Murcia 2016-2020* (Vol. 4, Issue 1). (2016). <http://www.carm.es/web/pagina?IDCONTENIDO=128897&IDTIPO=60>
- Plazonić, I., Barbarić-Mikočević, Ž., & Antonović, A. (2016). Kemijski sastav slame kao alternative drvojn sirovini za dobivanje vlakana. *Drvna Industrija*, 67(2), 119–125. <https://doi.org/10.5552/drind.2016.1446>
- Prinsen, P. (2010). *Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial*. 92. http://www.irnase.csic.es/users/delrio/repository_theses/2010-Prinsen-MsC.pdf
- Putro, J. N., Soetaredjo, F. E., Lin, S. Y., Ju, Y. H., & Ismadji, S. (2016). Pretreatment and

- conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals. *RSC Advances*, 6(52), 46834–46852. <https://doi.org/10.1039/c6ra09851g>
- Qian, E. W. (2013). Pretreatment and Saccharification of Lignocellulosic Biomass. In *Research Approaches to Sustainable Biomass Systems*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404609-2.00007-6>
- Santos, J. I., Martín-Sampedro, R., Fillat, Ú., Oliva, J. M., Negro, M. J., Ballesteros, M., Eugenio, M. E., & Ibarra, D. (2015). Evaluating lignin-rich residues from biochemical ethanol production of wheat straw and olive tree pruning by FTIR and 2d-nmr. In *International Journal of Polymer Science* (Vol. 2015). Hindawi Publishing Corporation. <https://doi.org/10.1155/2015/314891>
- SEF. (2016). *AGRICULTURA Contexto socioeconómico del sector agroalimentario y la formación para el empleo en la Región de Murcia*.
- Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., & Templeton, D. (2008). *Determination of Extractives in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date 7/17/2005*. January.
- Stöcker, M. (2008). Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 47, Issue 48, pp. 9200–9211). Angew Chem Int Ed Engl. <https://doi.org/10.1002/anie.200801476>
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology*, 83(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7)
- TAPPI T 211 Ash Test 525C » SGS-IPS Testing. (n.d.). Retrieved July 13, 2020, from <https://ipstesting.com/find-a-test/tappi-test-methods/tappi-t-211-ash-test-525c/>
- Trigo Álvarez, E. H. (2017). *Estudio De Pretratamientos Térmicos Y/O Químicos Para La Digestión Anaerobia Con Residuo De La Industria Olivícola*. 1–97.
- Udén, P. (2006). Recovery of insoluble fibre fractions by filtration and centrifugation. *Animal Feed Science and Technology*, 129(3–4), 316–328. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2006.01.011>
- Union, E. (2019). *Development of a guidance document on best practices in the Extractive Waste Management Plans Circular Economy Action Eco Efficiency Consulting and Engineering Ltd. in collaboration with WEFalck, Pöyry Finland Oy, Botond Kertész & CRS Ingeniería* (Issue January). <https://doi.org/10.2779/061825>
- Vargas González, F. (2017). *Biorrefinería de residuos de la industria agroalimentaria. Valorización de paja de cereales*.
- Vergara Alarcón, P. (2019). *Estudio del fraccionamiento de la lignocelulosa mediante procesos con disolventes y los estudios para el análisis y aprovechamiento de las fracciones*. 236.
- Vorlop, K.D., Wilke, Th., Prüße, U. (2006). Biocatalytic and catalytic routes for the production of bulk and fine chemicals from renewable resources. In M. Kamm, B., Gruber, P.R., Kamm



(Ed.), *Biorefineries-Industrial Process and Products, vol. 1* (pp. 385–405). . Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Yang, B., & Wyman, C. E. (2008). Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(1), 26–40. <https://doi.org/10.1002/bbb.49>

Zabed, H., Sahu, J. N., Suely, A., Boyce, A. N., & Faruq, G. (2017). Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 475–501. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.076>

Zeikus, J. G., Jain, M. K., & Elankovan, P. (1999). Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51(5), 545–552. <https://doi.org/10.1007/s002530051431>



Centro Tecnológico de la Energía y del Medio Ambiente de la Región de Murcia
C/ Sofía 6-13, P.I Cabezo Beaza, Cartagena, 30353
968520361
cetenma@cetenma.es