

II Jornadas de Sostenibilidad

Vitoria, 23 de febrero de 2011



INDICE

- 1. ANTECEDENTES**
- 2. PROYECTO DOVAREC**
- 3. RESULTADOS**
- 4. CONCLUSIONES**

Antecedentes-¿Qué es un biocarburante?



Según la Directiva 2003/30/CE:

Biocarburante combustible líquido o gaseoso para transporte producido a partir de la **BIOMASA**. En este grupo se incluyen **bioetanol**, biodiesel, **biogás**, biobutanol, biohidrógeno

Cultivos energéticos

CONVENCIONALES → cereal, oleaginosas

NO CONVENCIONALES → herbáceos

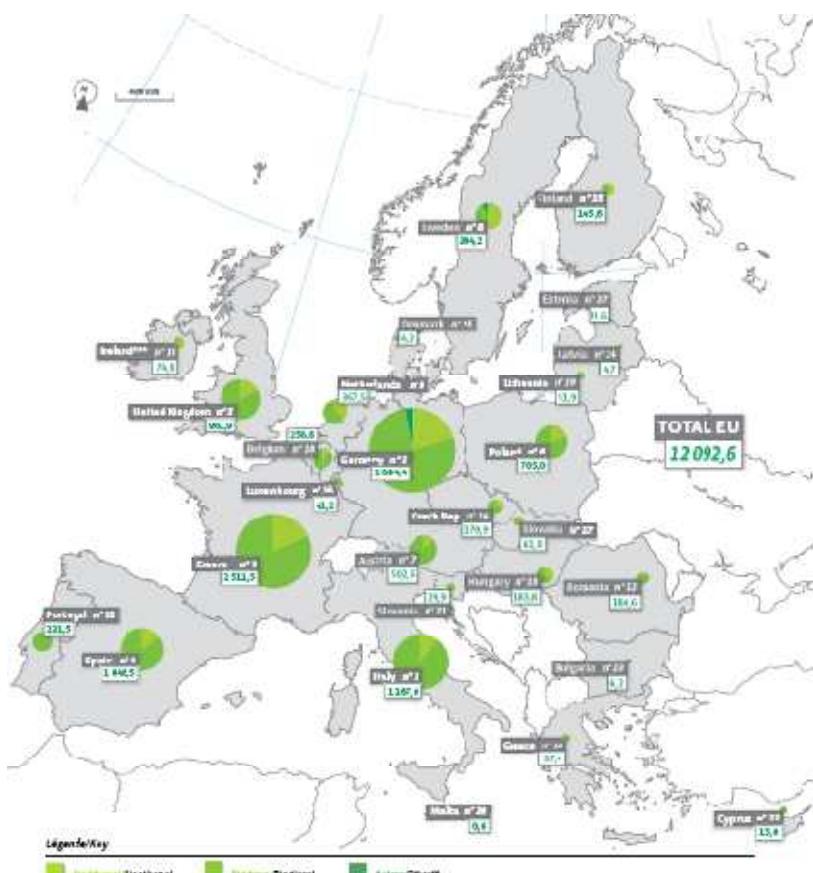


Residuos biodegradables

FORESTALES → poda

INDUSTRIALES → aceites usados, agroalimentarios

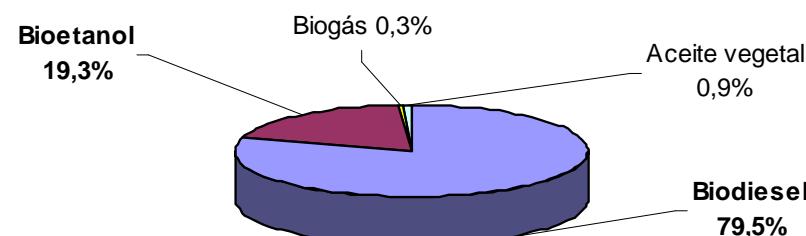
AGRICOLAS → paja de cereal



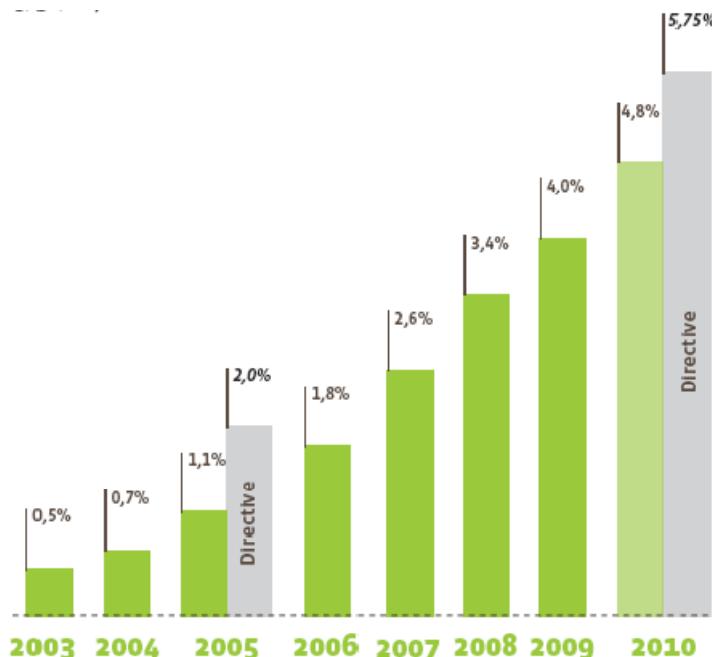
Producción 2009 (EurObservER 2010):

Producción Biodiesel (miles ton.)
Europa → 9.046
España → 859

Producción Bioetanol (millón litros)
Europa → 3.673,8
España → 437,0



Antecedentes-Situación actual-Directiva



Fuente: EurObservER 2010

Sustitución en España 2009

3.4%

Sustitución en Francia 2009

6.5%

Sustitución en Europa 2009

4.0%

Objetivo 2020 → 10%

- **DEMANDA y DEPENDENCIA energética → AUMENTAN!!**

Caso UE:

TOTAL → $\approx 40\%$ PETROLEO

TRANSPORTE → 98% PETROLEO → GEI

- **HASTA 2030 → DOMINIO DE LA GASOLINA Y DIESEL**

SOLUCION “corto y medio” PLAZO: BIOCARBURANTES



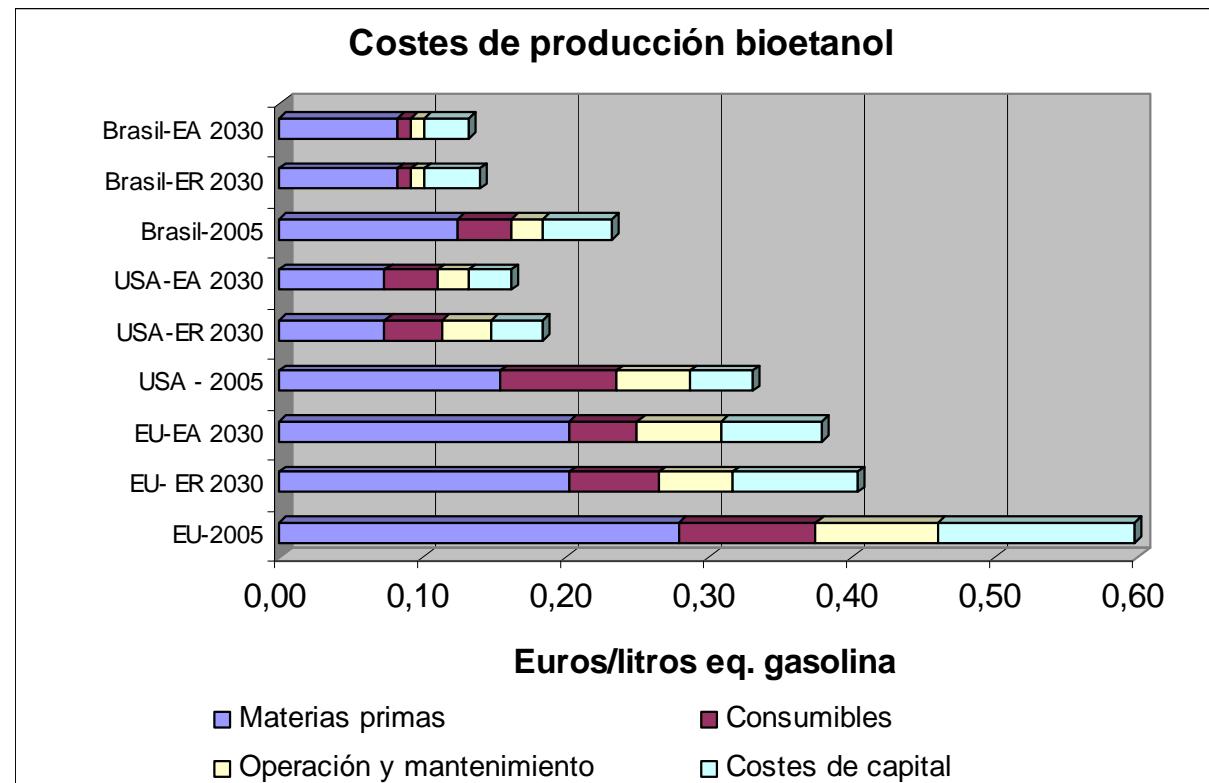
Materias primas 1^aG → Limitada disponibilidad / \uparrow €



Materias primas de bajo coste → RESIDUOS !!



Antecedentes- Biocarburantes - Costes producción



Fuente: World Energía Outlook 2006, Agencia Internacional de la Energía, 2007.
ER: Escenario de referencia; EA: Escenario de Políticas Alternativas

¿Qué tecnología se emplea para la producción de Bioetanol 2G?

Tecnología en desarrollo, actualmente se están empezando a construir las primeras plantas comerciales a nivel mundial

Biomasa Forestal → Norte de Europa

Biomasa Perenne switchgrass → EE.UU.

Residuos Agrícolas → España



Aspectos:

Abundantes, bajo coste, no compiten con el sector alimentario

Atractivos los de origen residual

Elevados rendimientos energéticos de manera sostenible

¿Por qué los **RESIDUOS**?

- 1) Bajo **coste** → **coste 0 € ??****
- 2) Son un **problema** → **¿uso actual/futuro?****
- 3) Gran **cantidad** (20-40% de la materia de entrada)**
- 4) **Composición** interesante para su **valorización**:**
 - Compuestos de alto valor añadido
 - Biocarburantes: Biogas, Bioetanol, etc.



Proyecto Interreg IIIa/ Convenio Navarra Aquitania: Proyecto en Cooperación

- CENTRO NACIONAL DE TECNOLOGÍA Y SEGURIDAD ALIMENTARIA (CNTA)
- ASSOCIATION POUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SECURITÉ EN AQUITAINE-APESA
- CENTRO NACIONAL DE ENERGIAS RENOVABLES - CENER



Objetivo



- Antecedentes: los subproductos de frutas pueden ser una fuente potencial de ingredientes funcionales y biocombustibles.
- Objetivo global: llevar a cabo una **valorización económica y energética de residuos de frutas**



Compuestos de alto valor añadido



Industria alimentaria, cosmética, farmacéutica



Obtención de biocombustibles

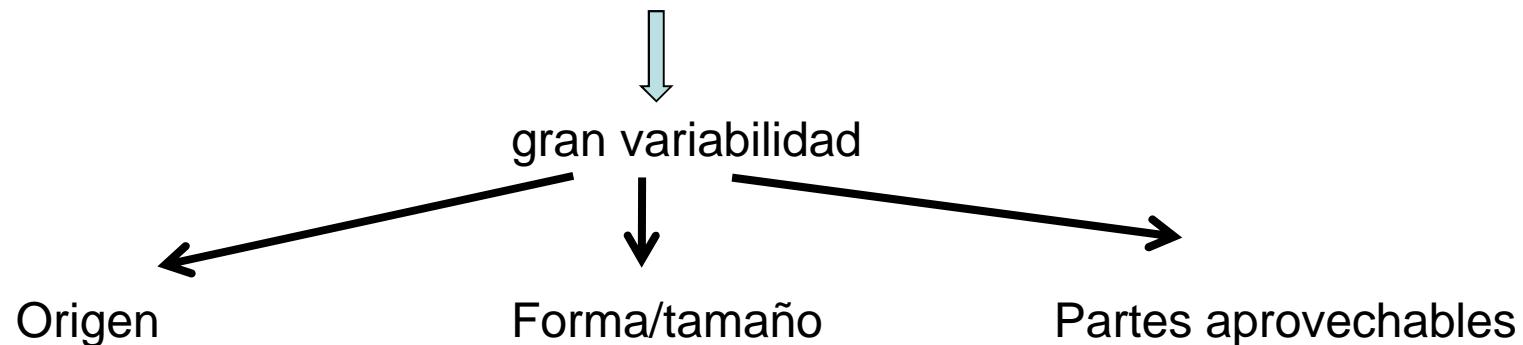


Bioetanol



Biometano

Residuos generados en la industria de transformados vegetales



Materias primas



Residuos generados en la industria de transformados vegetales



variables



Calidad de la materia prima



Calidad deseable del producto final



Climatología
Sistema recolección



Ciemat

cener
centro nacional de energías renovables

Materias primas



CANTIDAD y puntos de generación

Navarra

Melocotón 1.000 t/año

Fresa 650 t/año

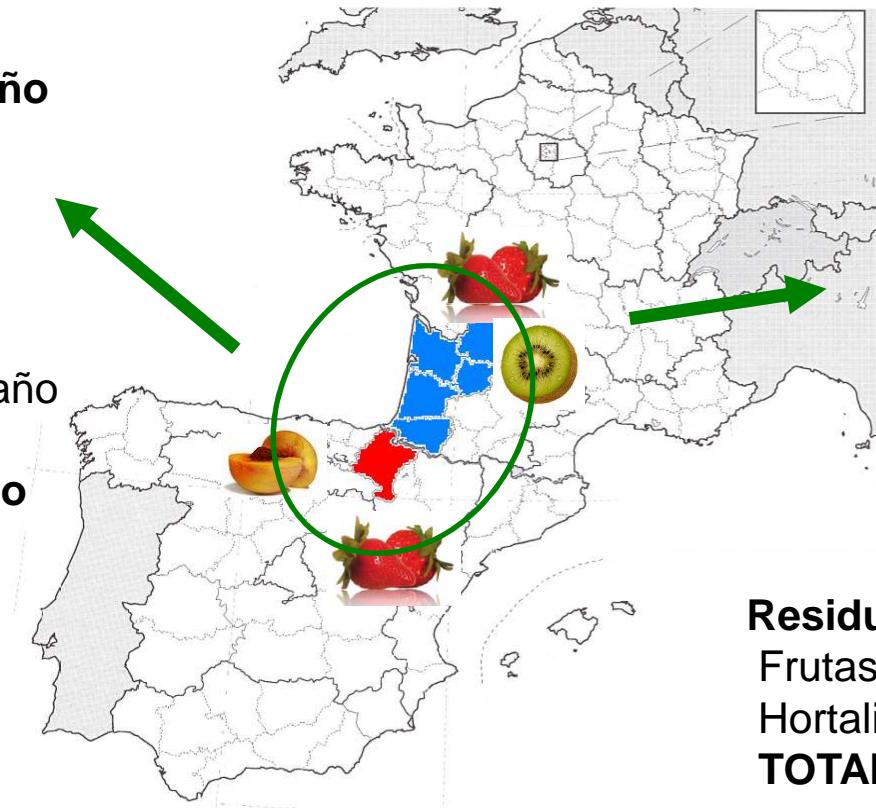
Residuos

Agroalimentarios

Frutas 3.300 t/año

Hortalizas 52.000 t/año

TOTAL=55.300 t/año



Aquitania

Kiwi 11.100 t/año

Fresa 7.500 t/año

Residuos Agroalimentarios

Frutas 120.000 t/año

Hortalizas 240.000 t/años

TOTAL = 360.000 t/año

Materias primas



Residuos generados en la industria de transformados frutas

Navarra



Melocotón – fibra, benzaldehído
Fresa – fibra, ác. orgánicos, vit C, azúcares
Cítricos – fólico, vit. C, pectinas, fibras
Albaricoque – fibra, taninos, caroteno
Manzana – pectinas, taninos azúcares
Ciruela – azúcares, fibra
Pera - azúcares
Otras frutas
Macedonia



Aquitania



Manzana
Melocotón
Melón
Pera
Uva
Kiwi
Ciruela
Fresa
Nuez
Avellana



Ciemat

cener
centro nacional de energías renovables

Materias primas



ESTACIONALIDAD: residuos compatibles y/o complementarios

OBJETIVO: Suministro estable durante todo el año en regiones cercanas

Materia prima	Tipo de residuo	E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
RECORTES MELOCOTON													
RECHAZOS FRESA													
RECHAZOS KIWI													

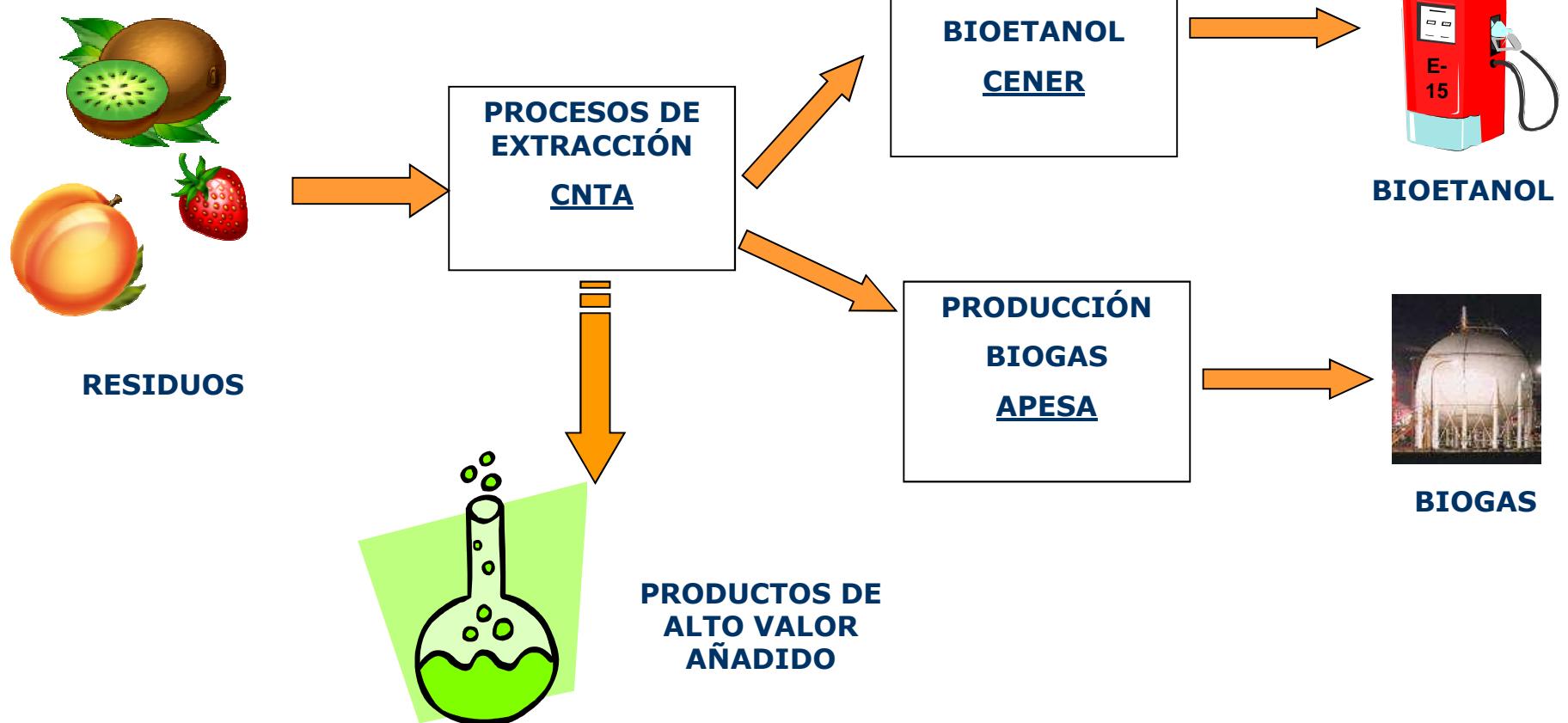
Métodos - Caracterización



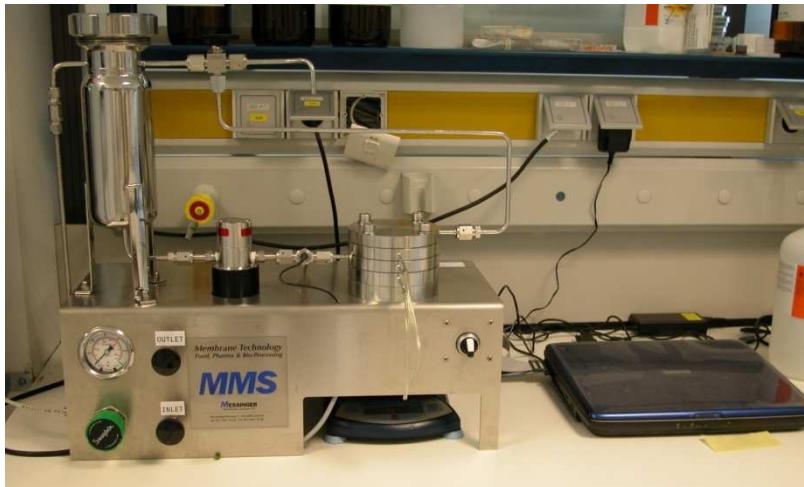
	Fresa	Melocotón	Kiwi	
CAROTENOIDES (µg/100g)			Con piel	Sin piel
α-caroteno	< 5	< 5	< 5	< 5
β-caroteno	42,75	317,69	32,85	8,39
Luteína	89,75	< 5	< 5	< 5
Zeaxantina	< 5	< 5	< 5	< 5
ÁCIDO ASCÓRBICO (vit C) (µg/100g)	11948	17846	58659	71328
FLAVONOIDEOS (µg/100g)				
Quercitina	< 25	< 25	< 25	< 25
Rutina	< 25	< 25	< 25	< 25
Resveratrol	< 25	< 25	< 25	< 25
FÓLICO Y FOLATOS (µg/100g)				
Ácido fólico	<125	<125	<125	<125
5-metil-tetrahidrofolato	<25	<25	<25	<25
TOCOFEROL (vit E) (µg/100g)	349	1113	777	666
CAPACIDAD ANTIOX. TOTAL (miliEq. Trolox/100 g)	234,31	39,35	135,77	66,37
POLIFENOLES (µmol catequina/ 100g)				
Polifenoles libres	882,71	205,95	600,65	271,30
Polifenoles totales	1047,45	295,99	672,77	449,69

% p/p en base seca	Fresa	Melocotón	Kiwi
Cenizas	9,32	3,30	11,17
Proteínas	6,76	6,43	9,78
Azúcares solubles			
Glucosa	21,12	22,31	12,29
Fructosa	26,67	24,28	13,39
Totales	47,98	46,59	25,64
Fibra			
Hemicelulosa	7,82	5,79	10,27
Celulosa	8,85	8,20	6,83
Lignina	14,82	4,14	3,51
Pectinas (como ác. Galacturónico)	5,91	7,51	3,95
Peso seco	9,14	8,96	16,77

Proceso

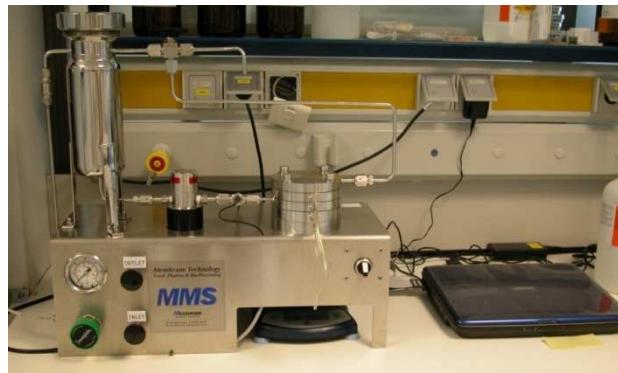


Métodos – Extracción y purificación



- Concentración con membranas
- Secado y atomización por Spray Drying
- Extracción con CO₂ supercrítico

Métodos – Extracción y purificación



Concentración con membranas

Membrana	Factor concentración	Fracción	Vitamina C	Extracción %
MF (JY)	1,80	Concentrado	27339	37
		Permeado	19969	21
UF (GK)	1,62	Concentrado	38581	58
		Permeado	25515	24
UF (Nadir PS-100H)	5,80	Concentrado	34188	14
		Permeado	18550	37

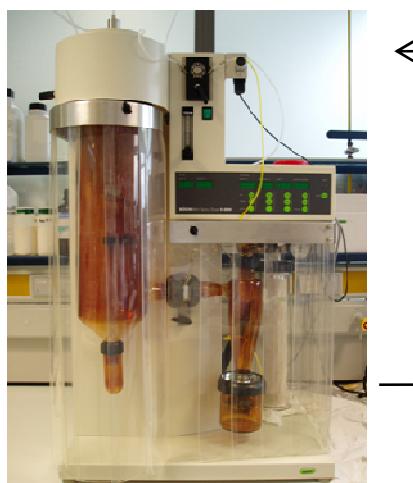
Residuo líquido Residuo sólido

Muestra	Vitamina C (µg/100g)	CAT (miliEq. Trolox/100 g)
Extracto líquido	41513	11,84
Residuo sólido	<500	260,92

Métodos - Extracción y purificación



Secado y atomización por Spray Drying



Extracción hidroalcohólica



Biocombustible



Residuo líquido disolvente



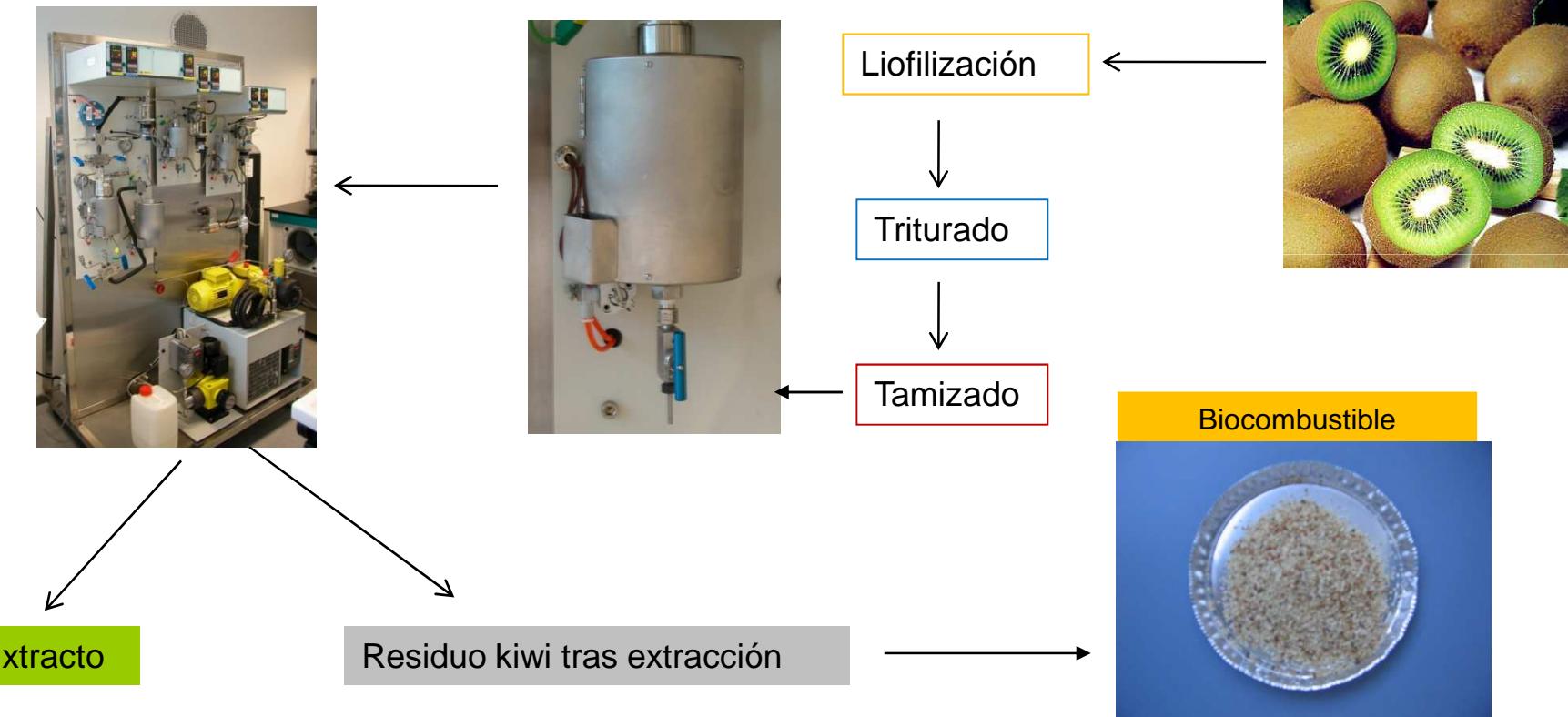
Biocombustible

Muestra	CAT (miliEq. Trolox/100 g)
Subproducto fresa	234,31
Extracto líquido	52,86
Residuo seco	2989,39

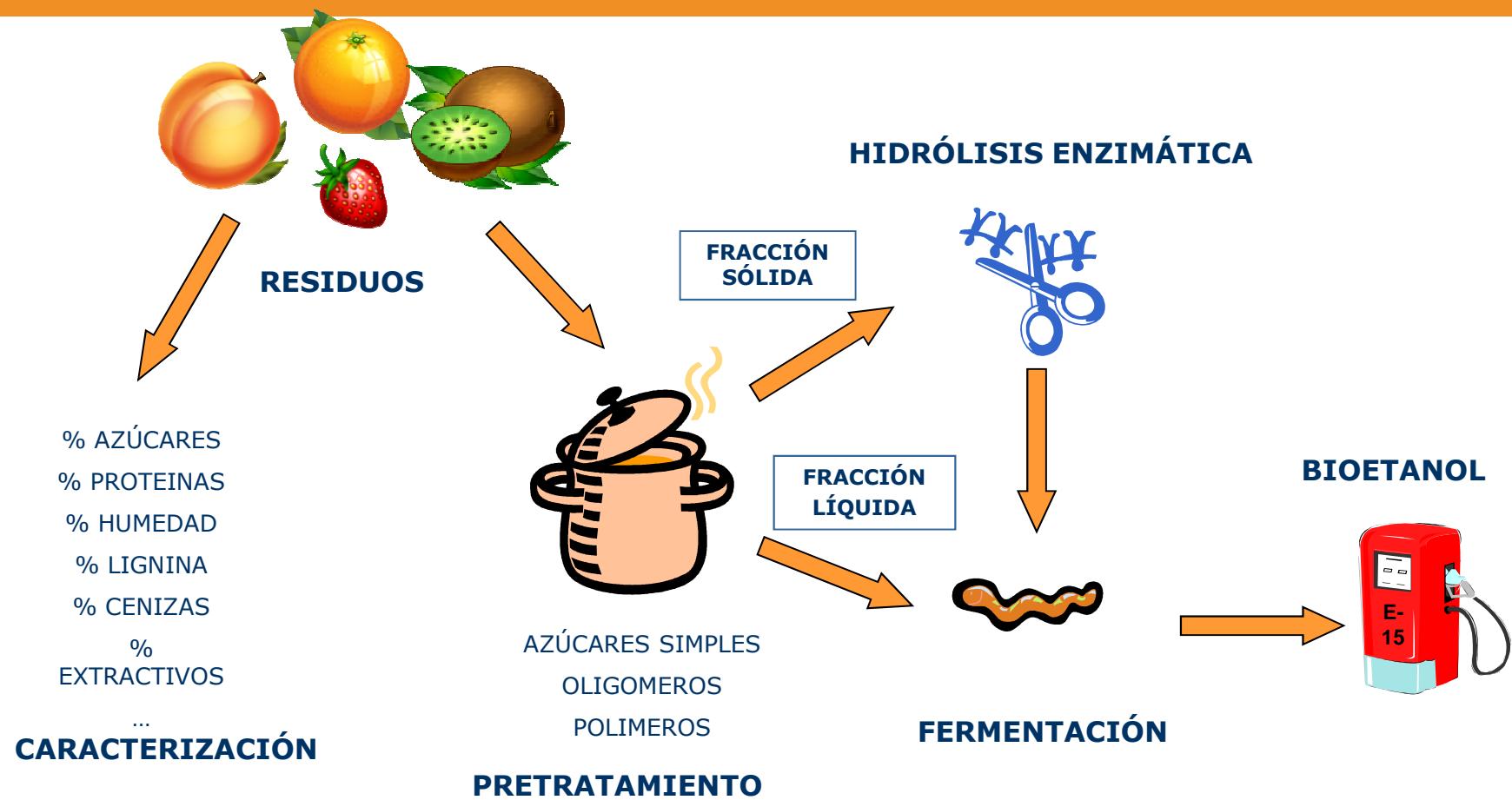
Métodos – Extracción y purificación



Extracción fluidos supercríticos



Métodos – Producción Bioetanol



Resultados – Producción Bioetanol



• Residuos del procesado de FRESAS FRESCAS



Residuo de **FRESAS** frescas

1. CARACTERIZACION COMPOSICIONAL

2. RECTIFICACION del pH hasta 4,5-5



3. HIDROLISIS ENZIMATICA

Celulasas, hemicelulasas, celobiasas, pectinasas



4. FERMENTACION DE LA FRACCION LIQUIDA (37°C, 6-32h)

Saccharomyces cerevisiae

RESULTADOS

Caracterización (b.s.)

Azúcares solubles: 48-55%

Celulosa y Hemicelulosa: 17%

Pectinas: **6%**

Rto. Hidrólisis Enzimática **66% (b.s.)**

Debido a las enzimas
ΔAzúcares fermentables=27%

Rto. Fermentación: 98%
(no presencia de inhibidores)



Ciemat

cener
centro nacional de energías renovables

Resultados – Producción Bioetanol



• Residuos del procesado de KIWI FRESCO



Residuo fresco de **KIWI**

1. CARACTERIZACION COMPOSICIONAL
2. RECTIFICACION del pH hasta 4,5-5



3. HIDROLISIS ENZIMATICA

Celulasas, hemicelulasas, celobiasas, pectinasas



4. FERMENTACION DE LA FRACCION LIQUIDA (37°C, 6-32h)

Saccharomyces cerevisiae

RESULTADOS

Caracterización (b.s.)

Azúcares solubles: 26-36%
Celulosa y Hemicelulosa: 17%
Pectinas: 4%

Rto. Hidrólisis Enzimática:
60%

Debido a las enzimas
ΔAzúcares fermentables= 50 %

Rto. Fermentación: 98%
(no presencia de inhibidores)

- **Residuos del procesado de MELOCOTON FRESCO**



Recortes de **MELOCOTON** procedentes de la industria conservera



1. CARACTERIZACION COMPOSICIONAL



2. HIDROLISIS ENZIMATICA

Celulasas, hemicelulasas, celobiasas, pectinasas

3. FERMENTACION (37°C, 6-15h)

Saccharomyces cerevisiae

RESULTADOS

Caracterización (b.s.)

Azúcares solubles: 47-57%
Celulosa y Hemicelulosa: **14%**
Pectinas: **8%**

**Rto. Hidrólisis Enzimática:
70-75%**

Debido a las enzimas
ΔAzúcares fermentables= 25-50 %

Rto. Fermentación: 95-100%
(no presencia de inhibidores)

Resultados – Producción Bioetanol



• Residuos del procesado de FRESAS EXTRAIDA



Residuo de **FRESAS EXTRAIDAS**

1. CARACTERIZACION COMPOSICIONAL
2. RECTIFICACION del pH hasta 4,5-5



3. HIDROLISIS ENZIMATICA

Celulasas, hemicelulasas, celobiasas, pectinasas



4. FERMENTACION DE LA FRACCION LIQUIDA (37°C, 6-32h)

Saccharomyces cerevisiae

RESULTADOS

Caracterización (b.s.)

Azúcares solubles: 16 %

Celulosa y Hemicelulosa: 17%

Pectinas: **11%**

**Rto. Hidrólisis Enzimática
46% (b.s.)**

**Debido a las enzimas
ΔAzúcares fermentables= 100%**

Rto. Fermentación: 98%
(no presencia de inhibidores)

Resultados – Producción Bioetanol



• Residuos del procesado de KIWI EXTRAIDO



Residuo de **KIWI** extraído

1. CARACTERIZACION COMPOSICIONAL
2. RECTIFICACION del pH hasta 4,5-5



3. HIDROLISIS ENZIMATICA

Celulasas, hemicelulasas, celobiasas, pectinasas



4. FERMENTACION DE LA FRACCION LIQUIDA (37°C, 6-32h)

Saccharomyces cerevisiae

RESULTADOS

Caracterización (b.s.)

Azúcares solubles: 26-36%
Celulosa y Hemicelulosa: **17%**
Pectinas: **6%**

Rto. Hidrólisis Enzimática:
60% (b.s.)

Debido a las enzimas
ΔAzúcares fermentables= 50%

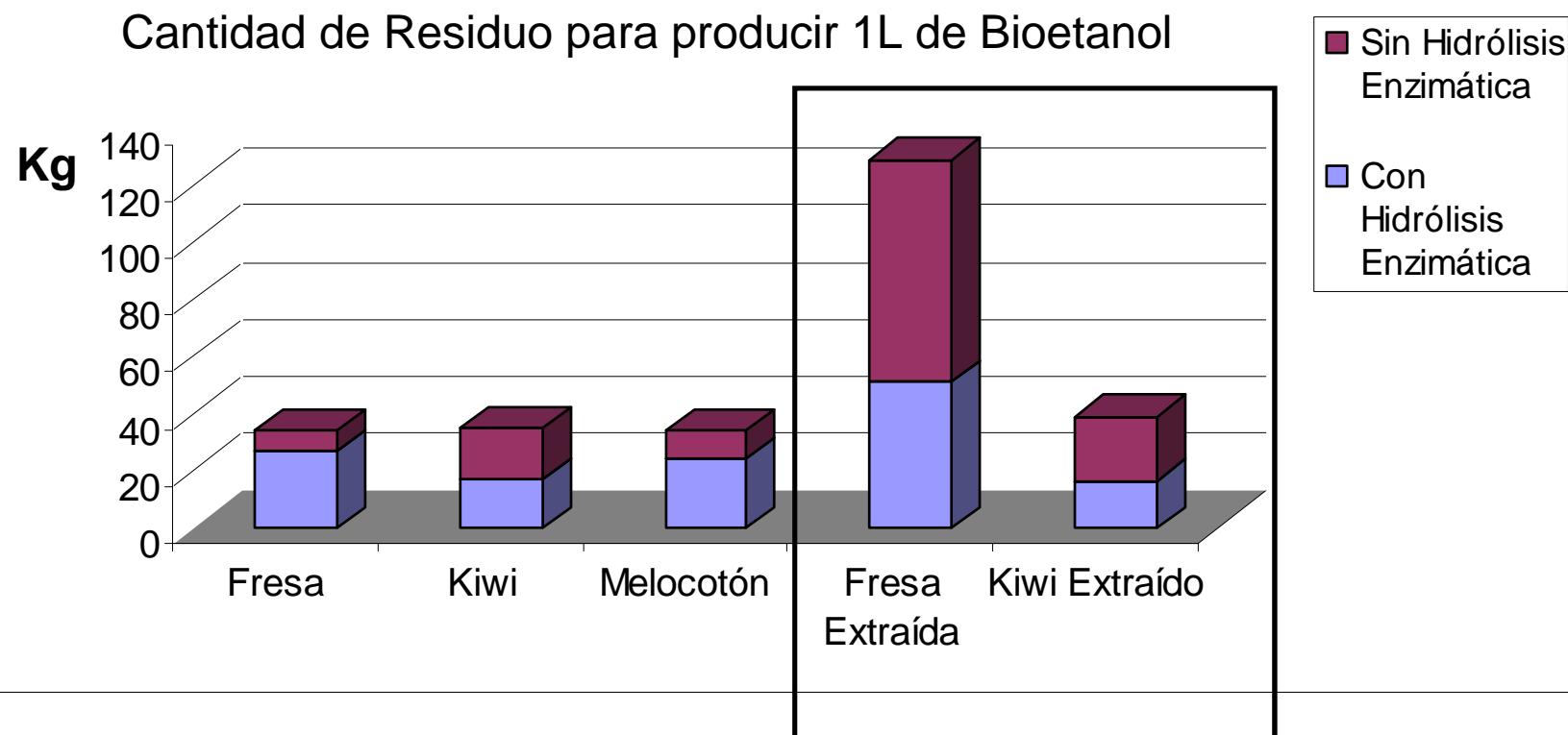
Rto. Fermentación: **80%**
(no presencia de inhibidores)



Ciemat

cener
centro nacional de energías renovables

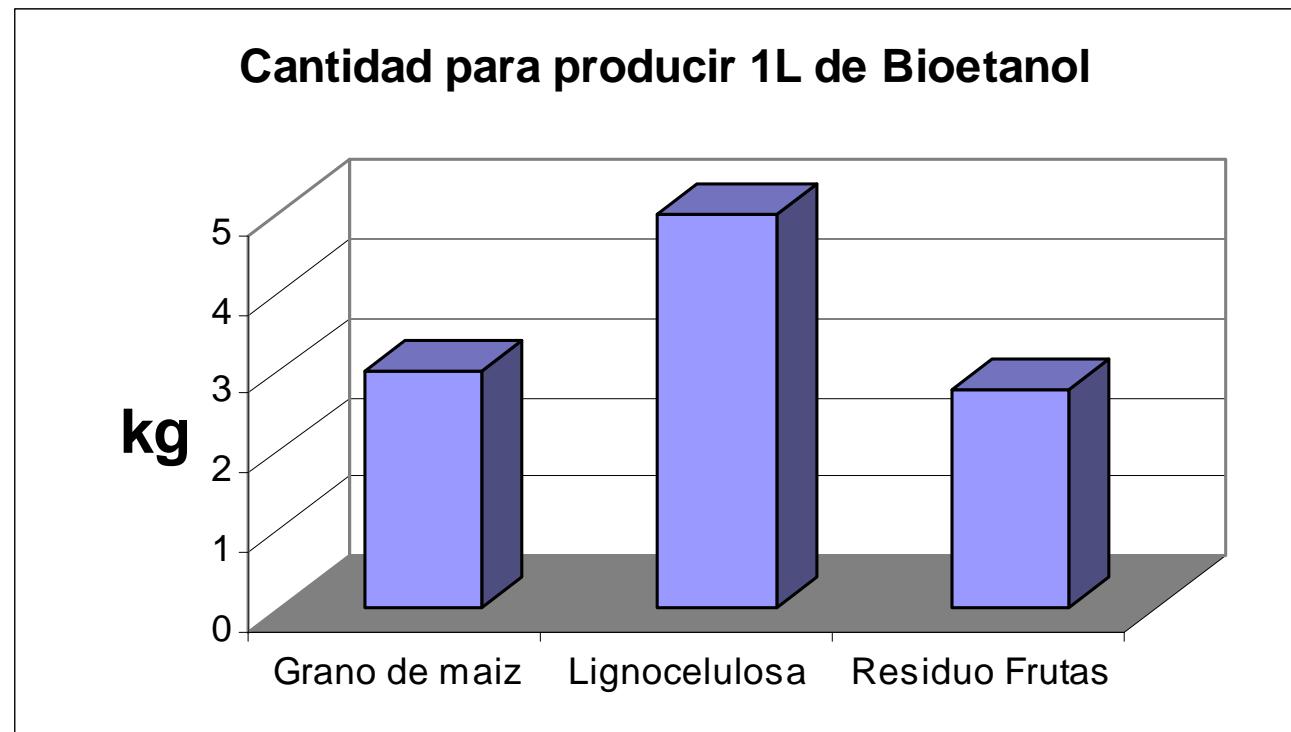
Resultados – Producción Bioetanol



Resultados – Producción Bioetanol



Comparativa con materias primas convencionales (b.s.)



Resultados – Producción Biometano



		KIWI	FRESA	MELOCOTON
MS	%PB	14,7	8,8	24,0
MSV	%PB	13,5	8,2	23,7
Producción de biogás	Nm ³ /t PB	75	45	43
	Nm ³ biogás/t MO	560	535	182
Potencial metanogénico	Nm ³ CH ₄ /t MO	290	240	128
Nivel de degradación	% MO ± 5 %	70,0	72,6	19,4
Tiempo para 80% de degradación	Días	2	2	3
Contenido final en metano	%	51,6	45,2	70,2

Kiwi: Valoración +++

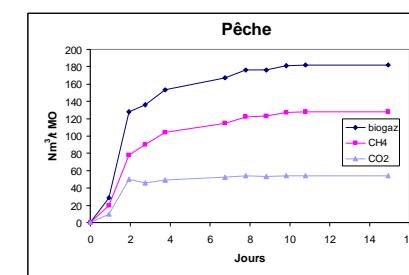
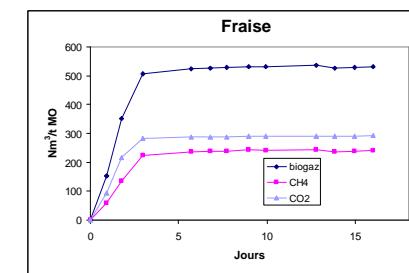
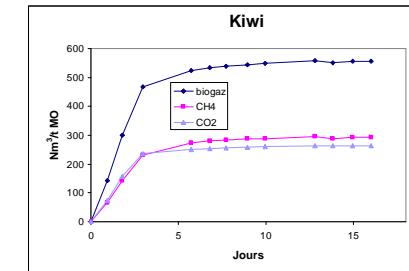
- ✓ se degrada rápidamente
- ✓ genera un biogás de buena calidad

Fresa: Valoración ++

- ✓ se degrada rápidamente
- ✓ interés relativo para la producción de biogás → calidad

Melocotón: Valoración +

- ✓ se degrada lentamente



Resultados – Valorización energética



	Kiwi		Fresa		Melocotón	
	Sin hidrólisis	Con hidrólisis	Sin hidrólisis	Con hidrólisis	Sin hidrólisis	Con hidrólisis
Cantidad de residuo de fresa kg	35,18	17,81	35,52	27,18	33,72	24,03
Peso seco %	16,71	16,71	8,59	8,59	9,11	9,11
Cantidad de residuo seco kg	5,88	2,98	3,05	2,33	3,08	2,19
Azúcares solubles %	28,41	56,12	54,79	71,61	54,13	76,29
Cantidad de bioetanol L	1	1	1	1	1	1
Rendimiento energético kJ/kg PB	605	1195	599	783	631	886

Energía disponible a partir de 1 kg de residuo de frutas transformado en bioetanol.

Hipótesis: PCI de bioetanol = 21 283 KJ/L

	Kiwi	Fresa	Melocotón
MS %PB	14,7	8,8	24
MVS %PB	13,5	8,2	23,7
Productividad de biogás Nm ³ /t PB	75	45	43
Productividad de biogás Nm ³ biogás/t MO	560	535	182
Potencial metanogénico NL CH ₄ /kg PB	38,7	20,3	30,2
Rendimiento energético kJ/kg PB	1393	731	1087

Energía disponible a partir de 1 kg de residuo de frutas transformado en biogás.

Hipótesis: PCI de biogás = 10 Wh/L de CH₄ son 36 kJ/L de CH₄.

POTENCIAL FUNCIONAL DE LOS RESIDUOS

Melocotón

- Contiene vitamina C en cantidad considerable.
- La capacidad antioxidante total y polifenoles no es muy importante
- no es interesante desde el punto de vista de extracción de compuestos de interés.

Fresa

- Presencia de luteína, ya que es el único residuo de los analizados que posea este compuesto.
- La cantidad de vitamina C, capacidad antioxidante total y polifenoles es considerable

Kiwi (con piel y sin piel)

- Destaca la alta concentración de vitamina C
- Capacidad antioxidante: Sin piel << con piel (β -caroteno y tocoferol)





POTENCIAL FUNCIONAL DE LOS RESIDUOS – métodos de extracción

Equipo de filtración por membranas:

- Válido para concentrar la vitamina C → residuos de kiwi se concentra, rdto. 58%

Fluidos supercríticos:

- Válido para la extracción de tocoferol → residuos de kiwi con piel rdto. superior al 94%

Secado por pulverización

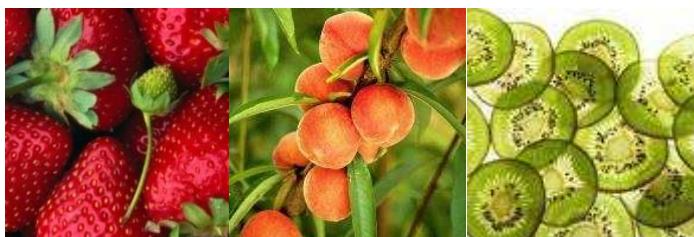
- Válido para la extracción de capacidad antioxidante → extracto sólido de residuos de fresa





POTENCIAL OBTENCIÓN BIOETANOL

- ✓ No necesario pretratamiento → naturaleza de la matriz
- ✓ Hidrólisis enzimática → Δ [azúcares solubles]*
- ✓ Elevados rendimientos de fermentación → (-) inhibidores





POTENCIAL OBTENCIÓN BIOMETANO

✓ Residuos adecuados para la biometanización →

- ✓ Producción media: residuos fresa y kiwi
- ✓ Producción baja: residuos de melocotón

✓ Pruebas a escala piloto con fresa:

- ✓ Estable con carga orgánica de $2,5 \text{ kgMSV.m}^{-3}.\text{J}^{-1}$
- ✓ A mayor carga → desestabilización (no superada por adición de biocarbonatos)

✓ Pueden emplearse solos o combinados con otros residuos (PE.:lignocelulósicos) para aumentar rendimientos

✓ Empleo de técnicas para acelerar el proceso y mejorar la calidad del biogás





POTENCIAL DOBLE VALORIZACIÓN

Fresa:

- Doble valorización → extracción de capacidad antioxidante
- Valorización energética:
 - Biometanización → interés relativo
 - Bioetanol → altos rendimientos reducidos por la pérdida de azúcar → de 48% a 16%

Kiwi:

- Doble valorización → extracción de vitamina C y tocoferol
- Valorización energética:
 - Biometanización → alto interés (fácilmente degradable y elevadas producciones)
 - Bioetanol → altos rendimientos tanto con residuo original como extraído (para producir 1L BioetOH → 2,98 kg-2,79 kg)

Melocotón:

- Doble valorización → no es materia prima adecuada
- Valorización energética:
 - Biometanización → baja velocidad
 - Bioetanol → altos rendimientos



DOVAREC



¿PREGUNTAS?



DOVAREC



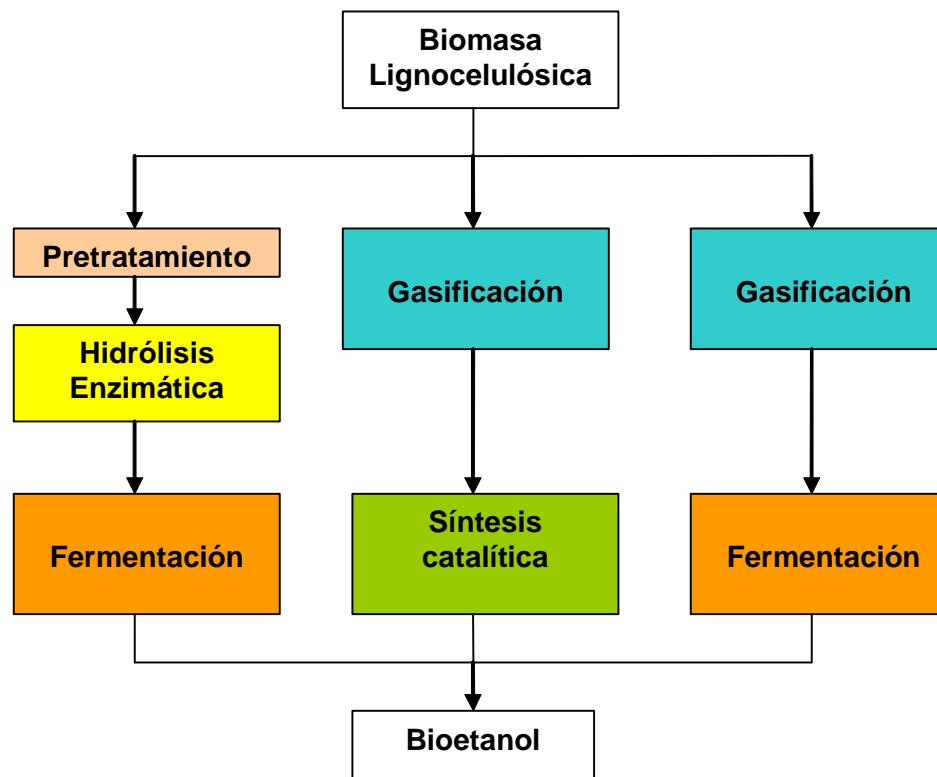
MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN



Ciemat



Antecedentes- Biocarburantes 2G



1. PROCESOS BIOQUIMICO

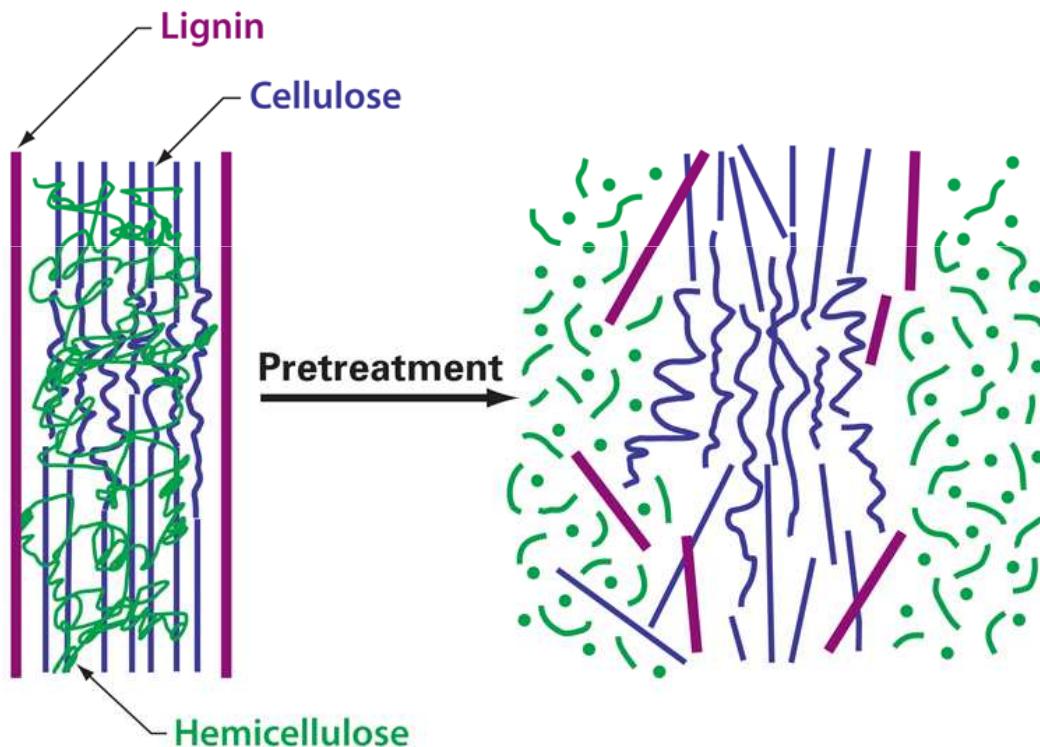
2. PROCESOS TERMOQUIMICOS:

3. PROCESOS MIXTOS (TERMOQUIMICOS Y BIOQUIMICOS)

Antecedentes- Biocarburantes 2G



1) PRETRATAMIENTO



FINALIDAD:

- Romper la lignina
- Hidrolizar total o parcialmente la hemicelulosa
- Reducir la cristalinidad de la celulosa
- Incrementar la porosidad de los materiales

↑ Maximizar los rendimientos de azúcares

↓ Minimizar la degradación del sustrato



www.cener.com