

# SET-TE Biocombustibles

## 1.- Descripción general

Los biocombustibles líquidos, también denominados biocarburantes, son obtenidos a partir de la biomasa mediante procesos químicos y biológicos. Los biocombustibles líquidos son, principalmente, el bioetanol y el biodiésel, que se utilizan en el transporte y en la industria química. Estos biocombustibles serán los tratados principalmente en este SET.

Siguiendo las recomendaciones de la IEA, conviene clasificar los biocombustibles en las siguientes categorías:

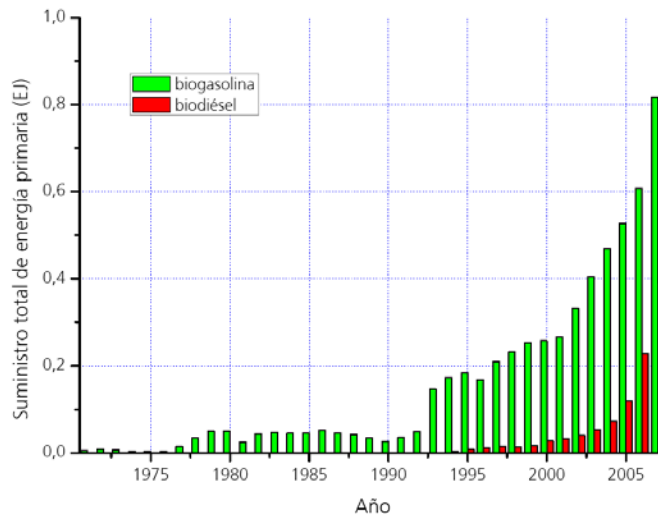
- Biocombustibles de primera generación: son aquéllos que en la actualidad ya han alcanzado una etapa de producción comercial. En general, proceden de cosechas cultivadas con técnicas similares a las cosechas agrícolas alimenticias.
- Biocombustibles de segunda generación: no compiten por la utilización de suelos agrícolas, sino que son producidos a partir de biomasa ligno-celulósica como la contenida en la paja, hierba, tallos, cañas, raíces, madera, cáscaras, etc.
- Biocombustibles de tercera generación: son, principalmente, los aceites procedentes de algas y el hidrógeno procedente de la biomasa. Aún se encuentran en una fase incipiente de desarrollo y muy lejos de su producción a gran escala y, por tanto, de su comercialización, por lo que se espera que no tengan una gran producción en el corto plazo.

Según los últimos datos oficiales disponibles de la Agencia Internacional de la Energía, en 2007 se suministraron 0,82 EJ de biogasolina\* y 0,39 EJ de biodiésel†, dentro de una tendencia claramente ascendente desde mediados de los años noventa (figura 1), siendo prácticamente toda la producción atribuible a los denominados biocombustibles de primera generación. La suma de ambas contribuciones representó en 2007 un 0,2% de la energía primaria suministrada a nivel mundial.

---

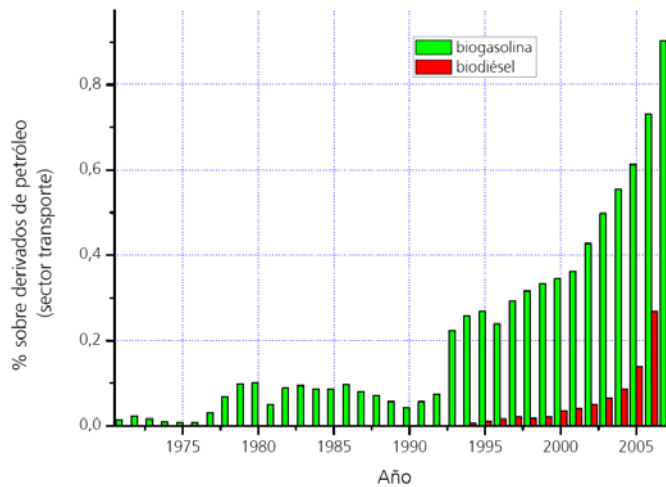
\* biogasolina (IEA): incluye bioetanol, biometanol, bioETBE (etil terbutil eter producido a partir de bioetanol; el porcentaje en volumen de bioETBE que se considera biocombustible es un 47%) y bioMTBE (metil terbutil eter producido a partir del biometanol: el porcentaje en volumen del bioMTBE que se considera biocombustible es el 36%). La biogasolina incluye las cantidades que son mezcladas en la gasolina, pero no incluye el volumen total de gasolina mezclada.

† biodiésel (IEA): incluye el propio biodiésel, biodimetiler, Fischer Tropsch, bioaceite presionado en frío (aceite producido a partir de semillas utilizando sólo procesos mecánicos) y todo biocombustible líquido que se añade, mezcla o usa directamente como diesel para transporte. El biodiésel incluye las cantidades que son mezcladas en el diesel, pero no incluye el volumen total de diesel mezclado.



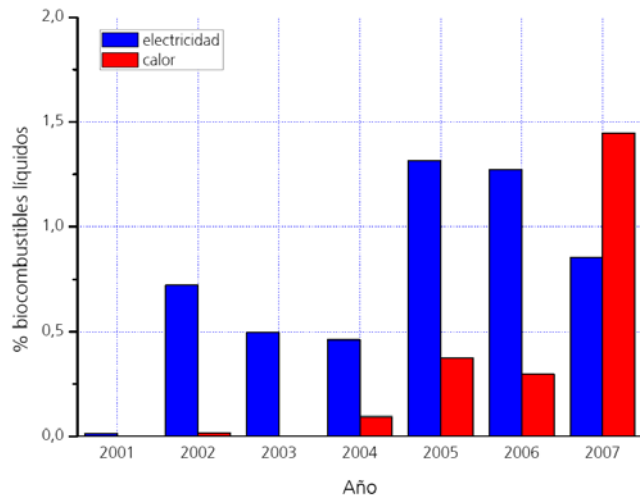
**Figura 1.-** Evolución de la producción de biogasolina y biodiésel en el período 1971 – 2007 (elaboración propia a partir de estadísticas IEA).

Según los mismos datos oficiales (2007), el 99,97% de la biogasolina producida se destinó al sector de transporte, mientras que en el caso del biodiésel dicho porcentaje alcanzó el 98,27%. Así, según se observa en la figura 2, el porcentaje de biogasolina utilizada en el sector transporte sobre el total de derivados del petróleo utilizado para tal fin alcanzó el 0,90%, mientras que el porcentaje de biodiésel llegó al 0,42%.



**Figura 2.-** Evolución del porcentaje de biogasolina y biodiésel utilizado en el sector transporte en relación con el total de derivados del petróleo utilizado para tal fin en el período 1971 – 2007 (elaboración propia a partir de estadísticas IEA).

A partir de lo anterior se deduce que la utilización de biogasolina y biodiésel para la generación de electricidad y calor es muy residual, aparte de no definir aún una clara tendencia al crecimiento, como se puede apreciar en la figura 3.



**Figura 3.-** Evolución del porcentaje de biogasolina y biodiésel dedicado a la producción de electricidad y calor dentro del único período en el cual se recogen datos: 2001 – 2007 (elaboración propia a partir de estadísticas IEA).

## 2.- Estado actual de la tecnología

### Bioetanol de primera generación:

El bioetanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) de primera generación se puede producir de modo natural mediante la fermentación de azúcares por ciertos micro-organismos bajo condiciones ácidas (pH entre 4 y 5). El micro-organismo más común es la levadura (*Saccharomyces cerevisiae*). Ésta tiene el inconveniente de contaminarse para concentraciones de etanol superiores al 10%, por lo que para obtener altas concentraciones de hasta el 95% hay que proceder a una serie de destilaciones y fraccionamientos.

Generalmente, el bioetanol se obtiene a partir de las melazas procedentes de la caña de azúcar, siendo la reacción química más importante la de la conversión de la sacarosa en etanol, con un rendimiento aproximado del 80%<sup>[1]</sup>:



El contenido en energía del producto destilado no es muy alto, alrededor de 30 GJ/Tm<sup>[2]</sup> (el del petróleo es de 42 GJ/Tm), por lo que el balance global de la producción de etanol es negativo, a no ser que se recurra a la utilización de los residuos que se van generando ("bagasses") para calentar las mezclas sucesivas. Además, el residuo que queda de la fermentación se puede lavar y secar hasta poder valorizarse económicamente, utilizándose como abono o como pienso.

La IEA<sup>[3]</sup> ha estimado los rendimientos para la producción de bioetanol de primera generación en unidades de litros equivalentes de gasolina por hectárea. Estos rendimientos, ordenados decrecientemente, se presentan en la tabla 1, para varias regiones geográficas. Los valores de la tabla deben considerarse como valores medios aproximados.

**Tabla 1.- Rendimientos en la producción de bioetanol de primera generación a partir de varios tipos de biomasa<sup>[3]</sup>.**

Materia prima	Región	Ige/ha
Caña de azúcar	Brasil	4.490
Caña de azúcar	Media mundial	3.630
Remolacha	Europa	3.300
Maíz	Norte América	1.980
Trigo	Europa	1.650

Como se aprecia, por lo general, el mayor rendimiento de bioetanol por hectárea se obtiene para el bioetanol producido a partir de la caña de azúcar. En latitudes medias europeas se puede obtener a partir de la remolacha, pero el calor que es necesario aportar para las destilaciones fraccionadas es mucho más difícil de obtener a partir de los residuos.

El bioetanol se puede utilizar directamente en algunos motores de combustión preparados específicamente para ello. Mezclado con combustibles fósiles se obtiene el denominado gasohol, el cual puede utilizarse directamente en motores de combustión sin necesidad de modificarlos. Un gasohol denominado, por ejemplo, E10 significa que la proporción de etanol es del 10%, estando generalmente el porcentaje comprendido en el rango 10-15%, excepto en algunos países como Brasil donde se utiliza el E85.

Aunque la energía por unidad de volumen del etanol es un 67% de la que provee la gasolina, sus mejores propiedades de combustión, junto con sus bajas proporciones en el gasohol, hace que el volumen (litros) de gasohol consumido por un vehículo se aproxime al de los vehículos que utilizan gasolina sin mezcla<sup>[1]</sup>.

### **Biodiésel de primera generación:**

El biodiésel de primera generación se puede obtener a partir de aceites vegetales procedentes de semillas oleaginosas de una gran variedad de plantas: soja, colza, girasol, palma, etc. El contenido energético es de unos 36-40 GJ/Tm, un 90% del contenido energético que provee gasóleo o diésel (42 GJ/Tm), y superior al del etanol (30 GJ/Tm<sup>[3]</sup>).

Algunos de estos aceites pueden quemarse directamente en motores diésel, pero su uso continuado hace que, debido a su combustión algo incompleta y a su alta viscosidad, puedan provocar obstrucciones en los inyectores. Para rebajar la viscosidad se somete a los aceites a un proceso de hidrólisis, con lo cual se obtienen ácidos grasos y glicerina. Posteriormente, los ácidos grasos son sometidos a un proceso de transesterificación con metanol, con lo que se obtienen los ésteres metílicos que son menos viscosos y se queman mejor en los motores.

Para la producción de 1MJ de biodiésel a partir de soja y metanol hoy en día se utiliza 0,3MJ de combustibles fósiles, principalmente para la obtención del

metanol. Por ello es necesario conseguir adaptar los procesos de producción de modo que el metanol provenga de la biomasa, con lo que las emisiones de carbono correspondientes a la producción de biodiésel se verían reducidas.

En la Tabla 2 se presentan para el biodiésel los datos del rendimiento en unidades de litros equivalentes de diésel por hectárea, correspondientes a varias regiones geográficas. Para su comparación posterior también se presenta en la tabla el dato correspondiente al biodiésel de segunda generación procedente de biomasa ligno-celulósica<sup>[3]</sup>, así como de lípidos procedentes de algas marinas<sup>[4]</sup>.

**Tabla 2.- Rendimientos en la producción de biodiésel a partir de varios tipos de biomasa<sup>[3]</sup>.**

Materia prima	Región	lde/ha
Colza (FAME)	Europa	1.080
Soja/colza (FAME)	USA	720
Colza (FAME)	Brasil	630
Ligno-celulosa	Mundial	3.000
Lípidos de microalgas	Mundial	11.863(lge)

### **Bioetanol ligno-celulósico (segunda generación):**

Lo que se pretende con el bioetanol de segunda generación es fundamentalmente que los azúcares necesarios para su producción se obtengan a partir de biomasa celulósica en lugar de utilizar productos agrícolas también destinados a la alimentación, tal como ocurre con el bioetanol de primera generación. De este modo, la producción de la biomasa es más sostenible, abundante y barata y no compite directamente con las cosechas alimenticias. Ejemplos de biomasa celulósica aptos para bioetanol de primera generación serían tallos de muchas plantas, hierbas, maderas, raíces, paja, etc.

La biomasa celulósica está compuesta principalmente por celulosa y hemicelulosa, formadas por moléculas de diversos azúcares fuertemente enlazados, y por lignina, que es un compuesto de fenilpropeno que actúa como material adhesivo entre las cadenas de azúcares.

La conversión de la biomasa de ligno-celulosa en bioetanol requiere los siguientes pasos (figura 4)<sup>[5]</sup>:

- 1) Obtención de la biomasa ligno-celulósica (cosechas/residuos).
- 2) Pre-tratamientos para separar dicha biomasa en celulosa, hemicelulosa y lignina.
- 3) Hidrólisis de la celulosa y de la hemicelulosa para la producción de azúcares. Esta etapa puede ser química (por ejemplo, mediante hidrólisis ácida) o biológica (utilizando la enzima llamada celulasa). La hidrólisis ácida es un proceso bien establecido y muy cercano a su comercialización. La hidrólisis enzimática está ya muy cercana a su comercialización a gran escala, pero aún se está investigando en enzimas alternativas, así como en diversos

hongos y bacterias modificadas genéticamente que fermenten toda la biomasa en azúcares.

- 4) Fermentación de los azúcares para producir alcohol.
- 5) Separación del etanol de los co-productos de la fermentación.

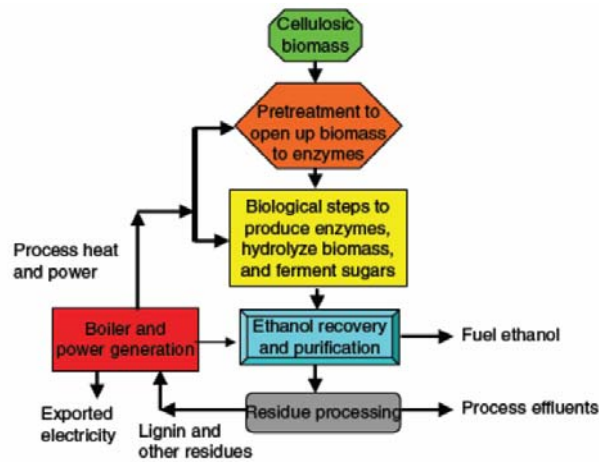


Figura 4.- Pasos para convertir la biomasa ligno-celulósica en bioetanol de segunda generación.

### Biodiésel de segunda generación:

El biodiésel de segunda generación, también conocido como biodiésel sintético o biodiésel avanzado, es un biocombustible líquido que se produce a partir de la biomasa ligno-celulósica por medio de varios procesos termoquímicos. De estos procesos, el más empleado es el conocido por las siglas BtL (“Biomass - to - Liquids”). El biobiesel BtL puede obtenerse a partir de cualquier tipo de biomasa, especialmente la ligno-celulósica, con bajo contenido en humedad.

Un proceso típico de producción de biodiésel BtL se indica en la Fig. 5<sup>[6]</sup>. En el primer estadio del proceso se gasifica la biomasa (SET de biomasa). Seguidamente se procede a una purificación del gas obtenido para lo cual se eliminan los alquitranes, partículas y pequeñas proporciones de gases contaminantes obteniéndose un syngas con relaciones apropiadas de hidrógeno y monóxido de carbono.

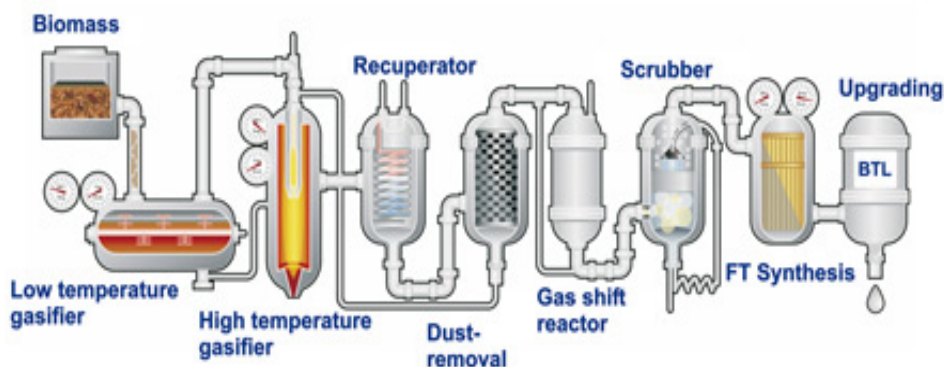
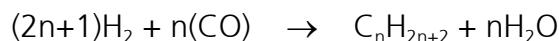


Figura 5.- Proceso típico de producción de biodiésel BtL de segunda generación<sup>[6]</sup>.

El principal proceso catalítico para la conversión del syngas obtenido en un biocombustible líquido es el de Fischer-Tropsch. En este proceso, llevado a cabo a altas presiones y temperaturas, la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono puede ser convertida en varios tipos de hidrocarburos líquidos y gaseosos mediante la reacción:



Los catalizadores más comúnmente utilizados para esta reacción son el hierro y el cobalto. Los gases obtenidos en la reacción pueden ser reciclados o utilizados para calentar, mientras que los líquidos se refinan hasta producir un biodiésel apropiado para su utilización en vehículos.

El BtL puede utilizarse directamente en los motores o combinarse, como se hacía con bioetanol, con diésel sintetizado a partir de combustibles fósiles. Un aspecto interesante del BtL es que al generarse a partir de plantas enteras, y no sólo de semillas, requiere el empleo de menores extensiones de terrenos de uso agrícola. Por ello, es de esperar que cuando se consiga la comercialización a gran escala, tanto los costes de producción como la emisión de gases contaminantes se vean reducidos.

### **Hidrógeno procedente de la biomasa (tercera generación):**

En este apartado nos remitimos a los apartados de gasificación y de fermentación bioquímica del SET de producción de hidrógeno.

### **Biodiésel a partir de microalgas (tercera generación):**

Las algas se pueden dividir, en una primera aproximación, en dos grupos muy distintos: macroalgas y microalgas. A partir de las macroalgas se obtienen una serie de productos como alimentos, vitaminas, productos farmacéuticos, etc. Evidentemente, también se podría obtener a partir de ellas biocombustibles, pero, en la actualidad, los costes asociados no aconsejan su comercialización. Sin embargo, las microalgas presentan buenas perspectivas, debido a su alta concentración de lípidos, para la producción de biodiésel y otros biocombustibles.

Actualmente, un gran número de compañías y agencias gubernamentales están investigando acerca de la producción de biocombustibles procedentes de microalgas. A partir de cultivos de algas en plantas piloto se ha llegado a la conclusión de que en pocas décadas se podría obtener suficiente biodiésel para sustituir una gran parte de las necesidades de diésel de origen fósil. Una importante ventaja en el cultivo de algas es que éstas no compiten directamente por terrenos puramente agrícolas. Tampoco compiten por grandes necesidades de agua dulce, ya que muchos tipos de algas se pueden cultivar en aguas marinas, aguas de alta salinidad, e incluso en aguas residuales<sup>[3]</sup>.

Un aspecto muy interesante de las microalgas es que presentan unas tasas de crecimiento mucho mayores que las correspondientes a las cosechas agrícolas. Esto es debido a varios factores, entre ellos, su fácil acceso a diversos tipos de aguas y a los nutrientes disueltos en ellas, al CO<sub>2</sub> y, por supuesto, al sol. Incluso se ha

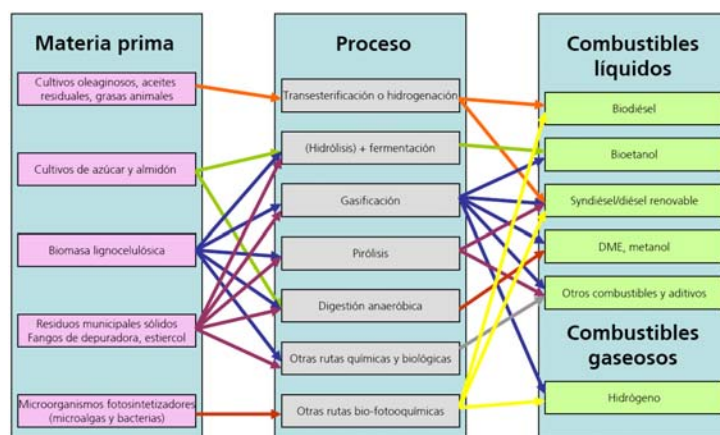
comprobado que la aportación directa de CO<sub>2</sub> aumenta notablemente el rendimiento, lo que ha llevado a proponer que el cultivo de este tipo de algas puede ayudar sustancialmente al secuestro del CO<sub>2</sub>. Todo esto, junto con el hecho de que, en diversos tipos de microalgas, la concentración de lípidos puede alcanzar hasta el 60%, hace que el rendimiento potencial, por hectárea, pueda ser de hasta 10-20 veces superior al de cosechas convencionales<sup>[7]</sup>. Estudios publicados señalan una producción típica de lípidos con microalgas que alcanza los 11.863 litros/ha·año<sup>[4]</sup>, lo cual implica producciones mucho mayores que las proyectadas para el resto de combustibles en las tablas 1 y 2. Téngase en cuenta que las cosechas de microalgas pueden recolectarse cada pocos días.

Las microalgas se pueden cultivar en dos tipos de sistemas, denominados abiertos y cerrados. Los abiertos suelen ser viveros o estanques, los cuales tienen el inconveniente de que las microalgas más oleaginosas, las cuales no son las más rápidas en reproducirse, pueden verse invadidas o contaminadas por otros tipos de algas.

Los sistemas cerrados o foto-biorreactores proporcionan, por el contrario, un ambiente para el cultivo de las microalgas perfectamente controlado, que permite un estricto control de las especies a cultivar así como de las condiciones más apropiadas para el crecimiento, por lo que resultan mayores rendimientos. Sin embargo, presentan en general costes de producción más elevados, aunque éstos pueden reducirse si se colocan cerca de industrias que emitan gran cantidad de CO<sub>2</sub>. De este modo se pueden obtener ingresos adicionales debido al secuestro de carbono y conseguir simultáneamente que las microalgas crezcan más rápidamente.

También se está ensayando, de forma muy reducida, la producción de etanol a través de la fotosíntesis en algas a las que se les introducen enzimas que sintetizan este biocombustible de forma directa.

A partir de lo anterior, la figura 6 muestra un esquema general de los distintos procesos de conversión de diferentes tipos de biomasa en biocombustibles líquidos e hidrógeno:



**Figura 6.-** Esquema de las distintas rutas para la producción de biocombustibles líquidos e hidrógeno gaseosos a partir de biomasa.



También resulta apropiado ofrecer información sobre la huella en recurso hídrico (WF: water footprint) en la fabricación de biocombustibles<sup>[8]</sup>, distinguiendo entre agua verde (agua de lluvia) y agua azul (agua superficial o subterránea de riego). Se puede señalar que la WF depende en gran medida del país en el que se estudie y del sistema de producción utilizado, y que es menor en procesos de producción de electricidad, si se aprovecha el calor residual, que en la fabricación de biocombustibles. Además, los resultados demuestran que los valores medios de la WF son menores para la producción de bioetanol que para biodiésel (figura 7).

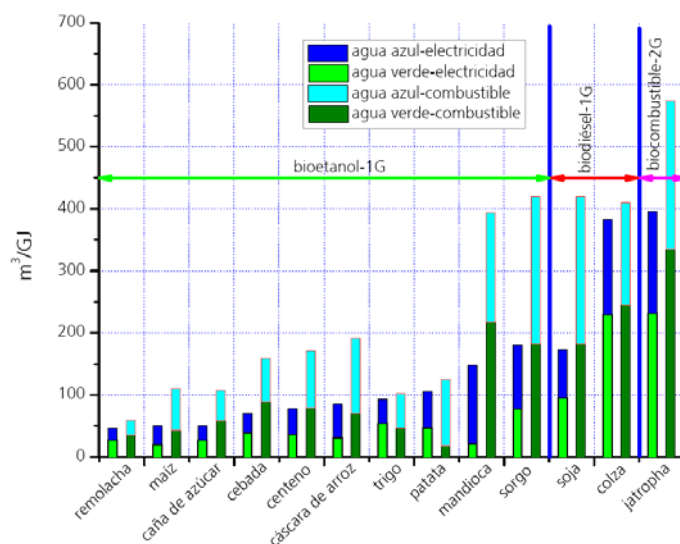
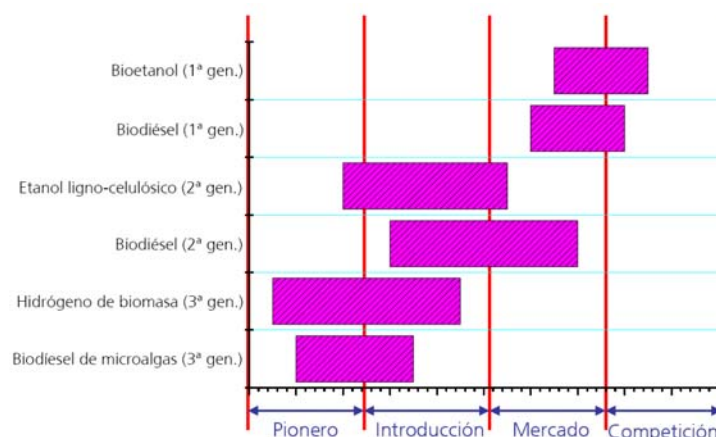


Figura 7.- Huella en el recurso hídrico de diversos tipos de cultivos para la producción de electricidad y biocombustibles.

### Etapas de desarrollo:

En función del grado de penetración en el mercado, las distintas tecnologías que están impulsando la penetración de los biocombustibles, se pueden encuadrar en distintas etapas de desarrollo (figura 8).

Así, se puede considerar que los biocombustibles de primera generación se encuentran ya, en gran medida, en fase de competición, aunque aún existen ayudas a la producción en muchos países, por lo que también se considera que una parte de la tecnología se encuentra en fase de entrada en el mercado. Además, debido principalmente al efecto de los costes (tratado más adelante) y volumen de producción, se considera al bioetanol en una situación más avanzada que el biodiésel.



**Figura 8.-** Estado del desarrollo de cada una de las tecnologías dentro de las empleadas para la producción de biocombustibles (elaboración propia).

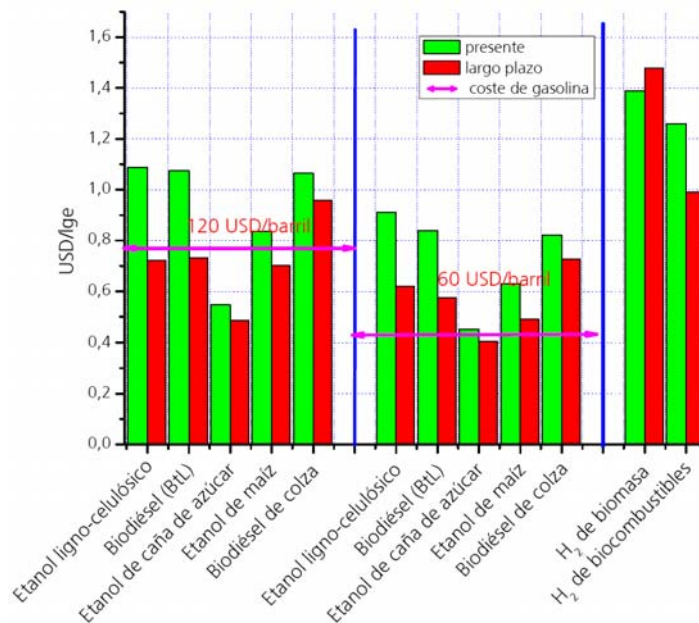
En relación a los biocombustibles de segunda generación la situación es la contraria, considerando que el biodiésel se encuentra en una posición más avanzada en su introducción en el mercado, aunque aún lejos de ser competitivo. Se está empezando a comercializar tanto bioetanol como biodiésel producido a partir de biomasa ligno-celulósica, pero aún es necesario un mayor esfuerzo en investigación básica para dominar el proceso de fabricación de biocombustibles, así como operar con plantas de producción comerciales.

Por último, la tecnología menos desarrollada se encuentra en la producción de biodiésel a partir de microalgas y en la obtención de hidrógeno a partir de la biomasa. En este segundo caso se considera que es necesaria más investigación que en el primero, pero la mayor actividad científica y tecnológica nos indica que actualmente puede encontrarse más cerca de introducirse el hidrógeno que las microalgas en el mercado.

### 3.- Costes actuales y futuros escenarios

Los costes de producción de biocombustibles varían de forma considerable en relación al tipo de materia prima utilizada, la eficiencia y complejidad de la planta de producción, el precio del barril de petróleo (figura 9), así como al número de horas que la planta opera al año. A largo plazo se prevé que los costes disminuyan, especialmente para los biocombustibles de segunda generación.

En este apartado nos centraremos, principalmente, en los costes de producción de biocombustibles ligno-celulósicos, al considerar que son la gran apuesta de futuro en el desarrollo de esta fuente de producción de energía.



**Figura 9.-** Evolución de costes de producción de biocombustibles y de hidrógeno a partir de distintos tipos de biomasa y de procesos<sup>[9,10]</sup>.

Así, según últimos estudios realizados, el coste de inversión de plantas para la fabricación de biocombustibles ligno-celulósicos con un rango de producción de 50 – 150 Ml/año se sitúa en los USD 125 – 250 millones, hasta diez veces por encima de lo que cuesta una planta de fabricación de biodiésel de primera generación<sup>[11]</sup>. Por otro lado, los suministros de la biomasa que actúa como materia prima oscilan en precio dependiendo del país y aumentan con el volumen requerido en la planta de producción de biocombustibles, como ya se ha mostrado en el SET de biomasa. Así, el coste de suministro de biomasa sobre el total se sitúa en el 10 – 25%, pero puede alcanzar el 65% en los emplazamientos menos favorables.

Los costes de producción, en el caso de los biocombustibles de segunda generación, se ven muy afectados por los costes de inversión, como se puede apreciar en la tabla 3, aunque también por los propios costes de suministro de biomasa<sup>[9]</sup>. Se estima que a largo plazo el porcentaje asignado a los costes de inversión disminuirá (a partir de que la tecnología vaya madurando), con lo que el porcentaje asignado a los costes de suministro de la biomasa aumentará.

**Tabla 3.-** Composición porcentual de los costes de producción de biocombustibles de segunda generación.

%	Bioetanol ligno-celulósico	Biodiésel BtL
Capital	42	49 – 51
Suministro de biomasa	38 – 42	33 – 35
Otros costes	16 – 20	14 – 18

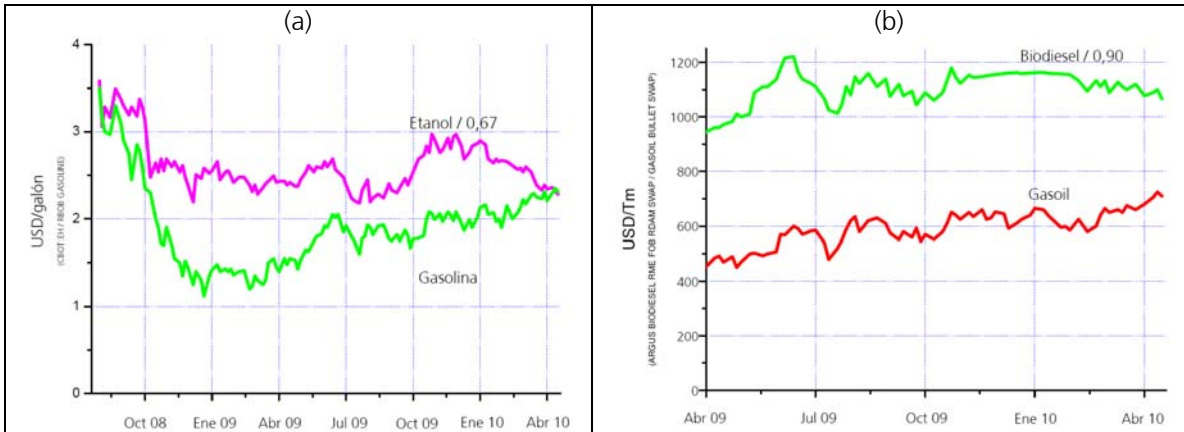
Por otro lado, no se sabe todavía con seguridad cuándo los biocombustibles de segunda generación serán comercialmente competitivos, pero la IEA en su Escenario WEO 2009 - 450 estima que será hacia el año 2015<sup>[9]</sup>.

En cuanto a los biocombustibles de tercera generación, en el caso del hidrógeno obtenido a partir de la gasificación de la biomasa en sistemas centralizados, según los últimos estudios publicados<sup>[10]</sup> la suma del coste de producción y distribución se sitúa en 1,39 USD/lge, mientras que para hidrógeno a partir de biocombustibles de primera generación y en sistemas descentralizados el coste se sitúa en los 1,26 USD/lge.

En el caso de las bioalgas, aún no hemos detectado datos contrastados sobre costes. No obstante, estudios iniciales<sup>[12]</sup> indican que en la actualidad estos son muy altos, considerando que actualmente no sería una tecnología competitiva con precios de barril de petróleo incluso en el rango de los 100 – 200 USD<sup>[4]</sup>. Por este motivo se está tratando de reducir costes a través de la fabricación de co-productos (comida para animales, productos químicos, pigmentos,...) en el proceso de obtención de biocombustibles. Sin embargo, se plantea que el valor aproximado actual de estos co-productos (0,92 – 1,84 USD/l) puede verse fuertemente mermado si la producción de algas para biocombustibles aumenta de forma sustancial.

También debe hacernos reflexionar el hecho de que el volumen de mercado global de microalgas asciende a 1,25 mil millones de euros, lo que implica un precio medio de €250/kg<sup>[15]</sup>. Si comparamos este precio con el de aceite de palma (generación de biodiesel), en este segundo caso la producción alcanza los 40 millones de toneladas, con un precio de mercado de 0,50 €/kg<sup>[16]</sup>.

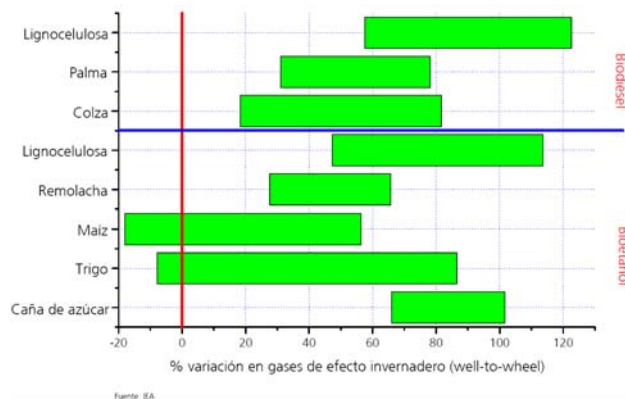
Por último, resulta adecuado analizar la evolución de los precios de los biocombustibles en los mercados de futuros y compararlos con los combustibles fósiles con los que compiten, una vez descontadas las diferencias en poder calorífico entre ellos. De esta forma, se observa que hacia la mitad de 2008, cuando el precio del crudo alcanzaba su máximo histórico (figura 10) el precio del etanol y gasolina en el mercado de futuros se solapaban, manteniéndose claramente separados desde entonces hasta que, de nuevo en abril de 2010 se vuelven a solapar. Para el caso del biodiésel no tenemos datos históricos que nos puedan dar información del comportamiento desde 2008, pero a partir de los datos de los que disponemos podemos deducir que la diferencia de precios con el gasoil se mantiene proporcionalmente muy por encima de lo que ocurre en el caso bioetanol/gasolina aunque empezando a acercarse en los últimos meses.



**Figura 10.-** Evolución de los precios de distintos combustibles en el mercado de futuros, corrigiendo la diferencia de poder calorífico entre ellos: (a) etanol frente a gasolina; y (b) biodiésel frente a gasoil (elaboración propia).

#### 4.- Tasa de retorno energético, emisiones de CO<sub>2</sub> y costes externos

En relación a la emisión de gases de efecto invernadero en función del contenido energético del biocombustible, en la figura 11 se muestra un compendio de estudios de distintos autores y organismos<sup>[9]</sup>, tanto para biocombustibles de primera como de segunda generación. Así, la mayor parte de los biocombustibles que se producen actualmente no implican grandes reducciones de gases de efecto invernadero. Incluso en algunos casos se puede producir un leve incremento de los mismos en relación a los combustibles fósiles de referencia. Sin embargo, los biocombustibles de segunda generación si tienen la posibilidad de lograr una gran reducción de dichos gases, aunque los estudios se han realizado en plantas piloto, debiéndose realizarse en plantas comerciales. Las reducciones superiores al 100% contenidas en la figura 11 son debidas a que también se consideran los beneficios derivados de la explotación de los co-productos del proceso de obtención de los biocombustibles.



**Figura 11.-** Rango de variación porcentual de emisiones de CO<sub>2</sub> well-to-wheel para distintos tipos de biomasa utilizados para la obtención de bioetanol y biodiésel.

Hay que recalcar que en el caso de biocombustibles de segunda generación, puesto que se utiliza todo el residuo de la planta procedente de la agricultura o del

recurso forestal y no se considera la necesidad del uso de fertilizantes, las emisiones de CO<sub>2</sub> se reducen considerablemente.

Por otro lado, hay que distinguir entre residuos ligno-celulósicos secundarios (cáscara de arroz, bagazo de caña de azúcar, etc.) considerados a menudo como basura, y residuos ligno-celulósicos primarios (tallos de maíz, paja de arroz, hojas de árboles, etc.), dejados muchas veces sobre los suelos para nutrirlos. Por tanto, si se quiere mantener equilibrado el balance de nutrientes en las capas más superficiales de los suelos, va a ser necesario considerar un coste adicional, que requiere ser estimado adecuadamente.

Además, hay que señalar que aún no existe consenso en la forma de contabilizar las emisiones de gases de efecto invernadero, aunque distintos organismos trabajan en la dirección de lograrlo en breve plazo<sup>[9]</sup>, habiendo establecido la propia Unión Europea sus propios porcentajes en la Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. El debate es especialmente intenso en relación a los efectos indirectos que puede producir el incremento en la producción de biocombustibles, especialmente en el cambio indirecto del uso del suelo (factor iLUC). El factor iLUC se refiere a la destrucción indirecta de masa forestal para dedicarla a producción agrícola a partir de los requerimientos de más espacio para producir la biomasa necesaria para la producción de biocombustibles. Estos efectos indirectos son muy difíciles de identificar y evaluar pero, evidentemente, modificarían a la baja los efectos sobre la reducción de gases de efecto invernadero recogidos en la figura 11. También la Unión Europea ha emitido varias Comunicaciones en las que especifica el modo de hacer estas estimaciones para los biocombustibles comerciados dentro de su territorio.

En cuanto al análisis de estos temas desde ámbitos académicos, hay estudios basados en modelos de equilibrio parcial que indican que los efectos del factor iLUC (planteados específicamente para el cultivo de maíz en Estados Unidos) son muy considerables, apostando más por la utilización de residuos vegetales en la producción de biocombustibles<sup>[15]</sup>. Otros estudios señalan que aunque el factor iLUC es importante en las emisiones de carbono (doblan a las emisiones por uso directo), el previsible incremento en el uso de fertilizantes hará que las emisiones de óxido nitroso sean más importante que las de carbono en términos de calentamiento global, por lo que recomienda mejorar las prácticas en el uso de fertilizantes de nitrógeno<sup>[16]</sup>. También existen estudios más específicos<sup>[9,17]</sup> que, por ejemplo, señalan que si se limpia vegetación en "cerrado" (denominación para un tipo de vegetación que ocupa grandes extensiones de Brasil) y se sustituye por plantación de caña de azúcar, se causarían emisiones de CO<sub>2</sub> equivalentes a 165 Tm/ha, lo que haría que la plantación de caña tardara unos 17 años en abatir el CO<sub>2</sub> emitido. Sin embargo, otros estudios<sup>[9,18,19]</sup> califican estas aproximaciones de exageradas o basadas en metodologías no correctas, lo que implica la necesidad de alcanzar un acuerdo en la metodología que sea aceptado por los gobiernos.

En cuanto a las bioalgas, no se han detectado estudios detallados de emisiones, aunque según una reciente reunión de expertos, se ha estimado que las reducciones en emisiones de CO<sub>2</sub> con respecto al petróleo se pueden situar en un 25 – 75%<sup>[12]</sup>.

En cuanto a la tasa de retorno energético, son muy escasos los trabajos encontrados. Así, cabe destacar algunos estudios que tratan cultivos específicos en áreas geográficas determinadas (etanol a partir del trigo en Suecia)<sup>[20]</sup>, en los cuales se señala que en términos de valor económico de la energía, la tasa de retorno entre energía producida y energía consumida es de 1,18 si no consideramos la comercialización de productos derivados del proceso, y de 1,28 si lo consideramos (para alimento de animales). En términos de contenido energético la tasa de retorno alcanzaría el valor de 1,86.

En relación a costes externos, hasta la fecha no se ha encontrado ningún trabajo relevante que nos suministre información.

## **5.- Tendencias tecnológicas futuras**

En términos generales se puede señalar que, desde el punto de vista de las tendencias tecnológicas futuras, los mayores esfuerzos se dedicarán principalmente a los biocombustibles obtenidos a partir de biomasa ligno-celulósica (biocombustibles de segunda generación). Al no competir directamente la materia prima utilizada para fabricar estos biocombustibles con las cosechas agrícolas alimenticias, se espera que en un futuro el mayor porcentaje de biocombustibles para el transporte provenga de la biomasa ligno-celulósica. Simultáneamente, también se están dedicando muchos esfuerzos al desarrollo de biocombustibles de tercera generación debido a la gran contribución que pueden aportar en un futuro a más largo plazo.

### **Bioetanol de primera generación:**

Al encontrarse relativamente bien establecidas las tecnologías relacionadas con la producción de bioetanol de primera generación, las investigaciones en este campo están principalmente dirigidas a mejorar las eficiencias de los procesos químicos y biológicos involucrados. En este sentido, las investigaciones están dirigidas principalmente al diseño de enzimas mejoradas para convertir el almidón en azúcares mediante hidrólisis, mejora de las bacterias para la fermentación, optimización de los procesos de fraccionamiento y destilación para la separación del agua, y optimización de las plantas industriales como, por ejemplo, mediante la instalación de biorrefinerías<sup>[20]</sup>.

### **Biodiésel de primera generación:**

En este tipo de biocombustibles, aunque los procesos de transesterificación parecen imponerse sobre los de hidrogenación, estos últimos podrían resurgir dado que el biodiésel que produce es de mejor calidad (mayor capacidad de mezcla con el diésel convencional), lo cual ocurriría si se consigue resolver el problema de degradación que sufren los catalizadores del proceso de hidrogenación.

Por otro lado, tanto en el caso del biodiésel como del bioetanol de primera generación, es necesario reducir aún más las emisiones de CO<sub>2</sub> en el proceso de obtención.

## **Bioetanol de segunda generación:**

Desde el punto de vista de la obtención del material ligno-celulósico se están llevando a cabo investigaciones acerca de cosechas y residuos con mayores rendimientos y un menor contenido en lignina y también con cosechas a las que se adapten mejor las enzimas dedicadas a la ruptura de las estructuras ligno-celulósicas.

En relación con los pre-tratamientos para separar la biomasa en celulosa, hemicelulosa y lignina, las investigaciones se enfocan en el desarrollo de pre-tratamientos químicos con líquidos iónicos y biológicos con ciertos tipos de hongos. Asimismo, se está tratando de desarrollar microorganismos que simultáneamente pre-procesen el material ligno-celulósico, descompongan las estructuras cristalinas de la celulosa y produzcan la fermentación de los azúcares en bioetanol.

También se está trabajando en el desarrollo de enzimas catalíticas (celulasa) que hidrolicen la celulosa y la hemicelulosa para producir azúcares. Simultáneamente se está investigando la fermentación de azúcares como la pentosa y la hexosa para la producción de bioetanol. Los procesos anteriores de hidrólisis-fermentación se llevan a cabo en distintas etapas que implican biorreactores diferentes. Sin embargo, se están desarrollando procesos de sacarización y fermentación simultáneos (SFS) que pueden ser potencialmente más rápidos y económicos.

Todo lo anterior se resume en conseguir que la producción de etanol de segunda generación consiga superar la denominada "barrera de la recalcitrancia", que actualmente limita al 40% el contenido de energía de la celulosa que se consigue convertir en etanol. Por el contrario, los procesos de fermentación (primera generación) consiguen una conversión energética con una eficiencia que alcanza el 90%<sup>[21]</sup>.

También se plantean novedosos diseños de plantas para la fabricación de etanol ligno-celulósico que combinen, por una parte, necesidades pequeñas de biomasa para lograr que la producción sea más distribuida y, por otro, mayor flexibilidad para poder procesar gran variedad de biomasa y en condiciones diversas. Todo lo anterior debe estar enfocado dentro del objetivo general de que las plantas comerciales para la producción de bioetanol de segunda generación se extiendan en el menor plazo posible. Además, es fundamental tratar todos los aspectos de logística implicados para que este tipo de plantas funcione adecuadamente<sup>[22]</sup>.

Por último, se están planteando muchas nuevas rutas que tratan de convertir biomasa ligno-celulósica directamente en hidrocarburos, sin utilizar los procesos de fermentación que producen alcoholes<sup>[23]</sup>. Se plantean estrategias en las que microorganismos genéticamente modificados actuarían sobre los azúcares generando directamente hidrocarburos, con las ventajas de que el ritmo de producción sería equivalente y que los hidrocarburos se separarían



espontáneamente de los microorganismos, de forma que no los envenenarían, al contrario de lo que ocurre con los productos de la fermentación para producir alcoholes. Otra ventaja es que podría llegarse a mayores niveles de mezcla en los motores de combustión interna convencionales, lo que permitiría una mayor penetración en el mercado<sup>[24]</sup>. Sin embargo, aún quedan muchos pasos del proceso de síntesis sin definir<sup>[25]</sup>, por lo que esta alternativa hay que plantearla a largo plazo. También se plantean estrategias similares mediante catalizadores de fase sólida, pirolisis y gasificación de biomasa, aún muy lejos de una creíble introducción en el mercado.

### **Biodiésel de segunda generación:**

Se están dedicando grandes esfuerzos en la mejora de la actividad de los catalizadores en la gasificación de la biomasa (Procesos Fischer-Tropsch) como primer paso para la obtención de biodiésel ligero. Asimismo, como en los últimos estadios de la obtención de biodiésel hay que proceder a una desoxigenación (con hidrógeno) y a la eliminación de impurezas de azufre y nitrógeno, se está investigando en catalizadores basados en CoMo- y NiMo-, así como en diversos tipos de zeolitas que no necesiten la aportación de hidrógeno<sup>[26]</sup>.

Una de las grandes ventajas de la gasificación catalítica de la biomasa es que permite una reducción significativa de la temperatura, desde 750° C a unos 600° C o menos, lo cual conlleva un gran ahorro de energía. Hasta ahora un catalizador muy utilizado por su económico precio es la dolomita,  $\text{CaMg}(\text{CO}_2)_2$ , pero tiene el inconveniente de desactivarse debido a los residuos de alquitrán que se forman, por lo que se está investigando en catalizadores más resistentes desde este punto de vista como son los basados en Ni. Otros objetivos de la investigación en catalizadores están relacionados con la purificación de los gases producto de la gasificación, sobre todo respecto a la formación de alquitranes, así como en el desarrollo de catalizadores dirigidos a ajustar la razón  $\text{H}_2/\text{CO}$  para conseguir biocombustibles específicos.

También se trata de avanzar con el denominado syndiésel (o diésel renovable), con el que se pretende conseguir un biodiésel que pueda ser mezclado con el diésel normal con mucha mayor proporción en la mezcla, o que incluso pueda ser utilizado directamente en motores de automóviles, de modo que los biocombustibles se integrarían en la infraestructura de distribución normal de los combustibles.

Por último, también se plantea la utilización de los bioaceites procedentes de procesos de pirolisis, los cuales requieren reducir su acidez y contenido en agua para poder ser utilizados como biocombustibles para el transporte.

### **Hidrógeno procedente de la biomasa (tercera generación):**

En este apartado nos remitimos a los apartados de gasificación y de fermentación bioquímica del SET de producción de hidrógeno.

### **Biodiésel a partir de microalgas (tercera generación):**

Por una parte, se plantea que la producción de microalgas para biodiésel también pueda servir para el tratamiento de aguas residuales, de forma que se generen dos actividades en una. Aunque el mayor desafío tecnológico es mantener vivas las poblaciones de algas durante períodos prolongados de tiempo, tratando de que no sean infectadas por especies foráneas. Esto se logra mediante cultivos en fotobiorreactores cerrados, pero aumenta su coste de producción. También se está trabajando en la modificación genética de las algas para hacerlas más resistentes a dichas especies invasoras.

Por otro lado, en sistemas abiertos, en los que se utiliza el aporte de radiación solar, se trata de desarrollar métodos que eviten las pérdidas por evaporación de agua. También se está generando mucho esfuerzo en lograr encontrar algas con mayor capacidad de producción y que sus productos sean lo más parecidos a la gasolina refinada.

Sin embargo, el mayor desafío económico se está centrando en conseguir bajar de forma importante los costes de producción, a lo que puede ayudar el diseño de procesos que generen co-productos con valor añadido. Otra opción añadida consiste en vincular emplazamientos para producción de algas y fuentes emisoras de CO<sub>2</sub>, lo que resulta difícil para algunas centrales eléctricas térmicas muy alejadas del mar. Aparte, hay que incrementar esfuerzos para que los gases de escape estén limpios de partículas y algunos elementos pesados (como el mercurio) antes de ser introducidos en el cultivo de algas.

Por último, también hace falta mejorar la tecnología de extracción de lípidos de las microalgas tratando de mantener su funcionalidad. Inicialmente se han empleado procesos de centrifugado, pero como la concentración de biomasa es generalmente baja (< 3g/l)<sup>[27]</sup>, estos procesos requieren mucha energía y se convierten en costosos. Alternativamente se plantean procesos de floculación seguidos de sedimentación y flotación previos al centrifugado para reducir costes, aunque idealmente el proceso buscado sería en el cual la célula de microalga secretara el lípido a través de finas membranas y sin afectar a su funcionalidad.

## **6.- Hitos en preproducción**

### **Las compañías danesas Danisco y Novozymes anuncian grandes avances en enzimas para producir etanol de celulosa<sup>[28]</sup>:**

La compañía Danisco presentó su encima Acelerase DUET el pasado 15 de febrero de 2010 y Novozymes presentó su encima Cellic CTec2 al día siguiente. La primera de estas enzimas aumenta de forma sustancial la ruptura de celulosa en azúcares simples con sólo un tercio de la cantidad de enzimas requeridas anteriormente (lo que reduce considerablemente los costes) y, además, es más adaptable a pretratamientos y tipos de materia prima. La empresa ya trabaja con DuPont Danisco Cellulolic Ethanol para desarrollar un paquete tecnológico integrado. Por su parte, el presidente de Novozymes señala que con su nueva encima Cellic CTec 2 se podrá conseguir que los residuos de la agricultura produzcan etanol con un

precio de 0,53 USD/l a partir de que la primera planta de producción esté funcionando, bajando el precio posteriormente aún más.

### **ExxonMobil entra en la carrera por producir biocombustible a partir de microalgas<sup>[29]</sup>.**

El pasado 17 de julio de 2009 ExxonMobil anunció que invertirá 600 millones de dólares durante 5 – 6 años para producir biocombustibles a partir de microalgas. La mitad de los recursos los destinará a Synthetic Genomics Inc., empresa de San Diego que ha conseguido microalgas que segregan directamente hidrocarburos, lo que supone una gran ventaja sobre los métodos tradicionales que requieren recolectar el microalga para extraer los aceites que posteriormente se refinan. La otra mitad de los fondos la transferirá a sus propias actividades de I+D para lograr aumentar el volumen de producción y afinar los procesos de refino.

### **Microbios modificados genéticamente producen biodiésel<sup>[30]</sup>:**

Científicos de la Universidad de California, Berkeley, y la compañía biotecnológica LS9, del sur de San Francisco, han realizado más de una docena de modificaciones a la bacteria *Escherichia Coli* para que produzca biodiésel directamente a partir de azúcares o de hemicelulosa. De esta forma, el grupo de investigación plantea una ruta para producir biocombustibles de forma competitiva con otros procesos a partir de residuos de la agricultura. Las modificaciones genéticas han logrado que la bacteria *E. Coli* produzca grandes moléculas de ácidos grasos que después pueden ser convertidos en biodiésel o en otros productos químicos de un alto valor añadido. Para lograrlo, a la bacteria *E. Coli* le han insertado genes de otras bacterias para que produzca enzimas capaces de romper la molécula de la hemicelulosa. La empresa LS9 planea abrir una planta de demostración a finales de este año.

### **Planta híbrida de etanol celulósico de Abengoa Bioenergy en Kansas, USA (2010)<sup>[31]</sup>.**

Abengoa Bioenergy tiene planeado la construcción de la primera planta híbrida de energía eléctrica y bioetanol celulósico a escala comercial en el Estado de Kansas (USA). La planta, con un coste de aproximadamente 550 MUSD, se espera que produzca 15 millones de galones de etanol anualmente a partir de mazorcas de maíz. Esta planta de etanol será esencial para cumplir con el nuevo RFS que fija un requisito para la venta anual de 6,5 millones de galones de etanol celulósico a lo largo de este año. Este requerimiento inicial ascenderá hasta 16.000 millones de galones para el año 2022.

## **7.– Hitos en innovación**

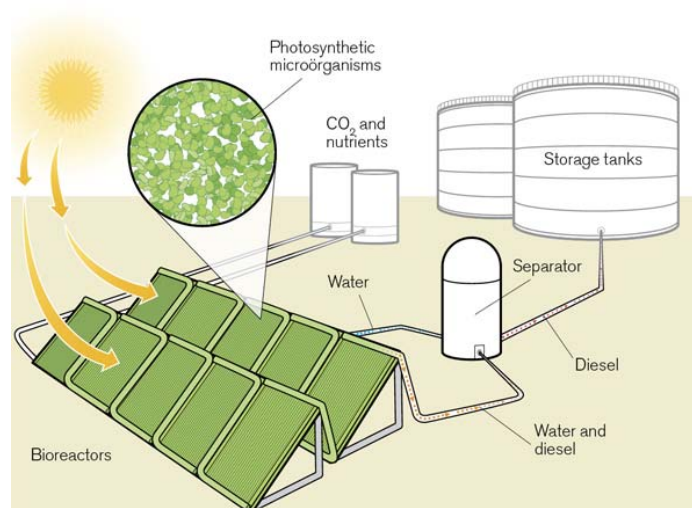
### **Nueva vía para fabricar combustible para aviones a partir de residuos de la biomasa<sup>[32]</sup>:**

Científicos de la Universidad de Wisconsin-Madison han desarrollado una nueva vía para convertir celulosa de residuos de la agricultura en gasolina y fuel para aviones. El combustible se obtiene a partir de productos (ácido fórmico y ácido

levulínico) que hasta ahora eran desechados en el proceso de ruptura de la celulosa en azúcares. Estos ácidos son posteriormente combinados para formar  $\gamma$ -valerolactona, un producto químico industrial, el cual, mediante catalizadores de sílice y alúmina es convertido en un gas denominado buteno, el cual es fácilmente convertido en hidrocarburos líquidos como gasolina y fuel de aviación. Además, el dióxido de carbono producido durante el proceso puede ser fácilmente capturado, lo que supone una ventaja añadida ya que el proceso puede servir para conseguir emisiones negativas de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, las estimaciones de costes son elevadas, debido a la gran cantidad de pasos que requiere el proceso de producción.

### Conversión directa de $\text{CO}_2$ en biocombustibles<sup>[4]</sup>:

Investigadores del Departamento de Ingeniería Química y Molecular de la Universidad de California, Los Ángeles, han conseguido generar mediante modificación genética una cianobacteria que produce isobutanol e isobutilaldehído a partir de  $\text{CO}_2$ . El isobutanol presenta ciertas ventajas respecto del etanol, como su mayor contenido energético, su mayor compatibilidad con motores de combustión interna, su mayor facilidad para ser purificado de fermentos y que es menos corrosivo para ser transportado por tubería. Las productividades alcanzadas ( $3.000 \mu\text{g/l}\cdot\text{hora}$  para isobutanol y  $6.230 \mu\text{g/l}\cdot\text{hora}$  para isobutilaldehído) son varios órdenes de magnitud superiores a procesos similares con cianobacterias para la producción de etanol. En términos de producción por hectárea de suelo ocupado también supone una mejora de forma considerable respecto a la producción de etanol ligno-celulósico y derivado del maíz, incluso biodiésel procedente de microalgas. No obstante, los autores consideran que en un futuro esta relación de productividades podría empeorar debido a las expectativas de crecimiento en productividades en el proceso de fabricación del etanol ligno-celulósico y de maíz. Un esquema general de planta de producción de biocombustibles alimentados con  $\text{CO}_2$  y luz solar se presenta en la figura 12.



**Figura 12.-** Esquema de funcionamiento de una planta de producción de biocombustibles a través de energía solar y alimentada por  $\text{CO}_2$ .

## Conversión de celulosa en biocombustibles sin utilizar enzimas<sup>[33,34]</sup>:

La ruta que plantean estos investigadores de la Universidad de California, Davis, es utilizando el conocido proceso de hidrólisis ácida, el cual rompe los enlaces químicos de la celulosa utilizando un potente ácido. Los investigadores han mezclado celulosa con cloruro de litio en ácido hidrocórico concentrado y lo han calentado durante 30 horas. El principal producto de dicho proceso es el 5-(clrometil)furfural (CMF), el cual no sirve como combustible pero puede actuar como tal, fácilmente, si se agita con etanol a temperatura ambiente o se le añade hidrógeno utilizando un catalizador basado en paladio. Los investigadores afirman que los dos productos de este proceso tienen baja toxicidad y que el que se obtiene con etanol ofrece un contenido energético comparable al de la gasolina o el diésel.

## Diseño de un proceso mejorado para el aprovechamiento de aceites pirolíticos<sup>[35]</sup>

La pirolisis rápida de biomasa lignocelulósica produce aceites pirolíticos, que son los biocombustibles más baratos de producir actualmente. Con estos aceites se ha publicado un trabajo en el que, utilizando catalizadores de zeolita se consigue elevar el contenido de hidrógeno, produciendo olefinas e hidrocarburos aromáticos a un ritmo de producción mucho mayor que el producido a partir del procesado simple de los aceites pirolíticos.

## 8.- Estadística de publicaciones

La figura 13 muestra el número de publicaciones científicas durante el período 2001-2009 para los distintos tipos de tecnologías implicadas en la producción de biocombustibles<sup>[36]</sup>.

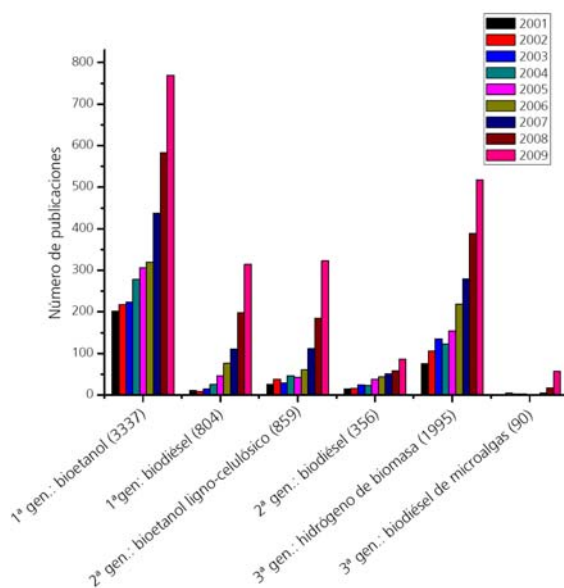


Figura 13.- Número de publicaciones científicas durante el período 2001-2009 para distintas tecnologías de fabricación de biocombustibles.

De este modo, se observa que el crecimiento en publicaciones en los últimos años ha sido muy considerable en todas las tecnologías, aunque más considerable en todo lo relacionado con bioetanol que con biodiésel. Esto puede ser atribuido a que se estima que el bioetanol está más cerca de ser competitivo en términos de costes con los combustibles fósiles que el biodiésel.

La actividad dominante se observa en bioetanol de primera generación, con una producción en la literatura bastante estabilizada en los primeros años pero con un crecimiento importante en los últimos, lo que se puede atribuir tanto al estudio de distintas estrategias para reducir costes como al debate sobre la emisión de gases de efecto invernadero.

En segunda posición se encuentra la actividad relacionada con la producción de hidrógeno a partir de la biomasa. Este resultado viene observándose también en el desarrollo de todo tipo de tecnologías relacionadas con el hidrógeno, en las cuales se concentra mucha actividad científica y tecnológica, por lo que no es fácilmente comparable con el resto de tecnologías descritas en este SET.

Destaca en tercer lugar la producción de bioetanol a partir de biomasa ligno-celulósica, situándose incluso por encima de la actividad detectada para biodiésel de primera generación. Esto es atribuible a la esperanza de que la materia prima ligno-celulósica despeje muchas de las críticas que reciben los biocombustibles que se obtienen de materia prima también empleada para alimentos así como, en el caso de los residuos, evitar la contabilidad en uso de suelo y de fertilizantes en su impacto medioambiental.

Sorprende que la actividad detectada en biodiésel de primera generación no sólo sea mayor que en segunda generación sino que los ritmos de crecimiento sean mayores también en el primer caso. Este hecho puede ser atribuido a que los procesos englobados dentro de la producción de biodiésel de segunda generación no están generando especial atractivo para su desarrollo tecnológico.

Por último, la actividad en microalgas es la más reducida y casi nula hasta hace pocos años (dentro del período analizado, dado que hasta finales de los años noventa, por ejemplo, en Estados Unidos se potenciaba mucho la investigación en esta vía). Sin embargo, su tasa de crecimiento en los últimos tres años ha sido muy intensa, incrementándose en más de un 300% anual en los últimos 3 años, lo que es atribuido a sus expectativas de futuro, aunque los costes siguen siendo los más elevados dentro de las tecnologías estudiadas.

## **9.- Referencias**

- 1.- J. Twidell et al. (2006).
- 2.- S. Larkin et al. (2004).
- 3.- IEA (2008)
- 4.- Shota Atsumi et al. (2009).
- 5.- C.E. Wyman MRS Bulletin (2008).
- 6.- European Biofuels Technology Platform (2010)
- 7.- P.J. Williams et al. (2010).

- 8.- Winnie Gerbens-Leenesa,1, Arjen Y. Hoekstra, and Theo H. van der Meer, [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0812619106](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0812619106)
- 9.- IEA (2010)
- 10.- R. Guerrero-Lemus et al. (2010).
- 11.- OECD/IEA (2008).
- 12.- GTM Research (2010).
- 13.- O. Pulz et al. (2004).
- 14.- FAO (2010).
- 15.- Timothy Searchinger et al. (2008).
- 16.- Jerry M. Melillo et al. (2010).
- 18.- Goldemberg, J. et al. (2008).
- 19.- Mathews, J.A. et al (2008).
- 20.- IEA Bioenergy (2009).
- 21.- News. Science (2010).
- 22.- Perspectives. Science (2010).
- 23.- John R. Regalbuto (2009).
- 24.- "The post-alcohol world". The Economist (28.10.2010).
- 25.- Andreas Schirmer et al. (2010).
- 26.- A. E. Farrell et al. (2008).
- 27.- R.H. Wijffels et al. (2010).
- 28.- "Coming up empty". Business. The Economist. 27<sup>th</sup> March 2010.
- 29.- Robert F. Service. Science (2009).
- 30.- Eric J. Steen et al. (2010).
- 31.- EERE (US DOE) News (2010).
- 32.- Jesse Q. Bond et al. (2010).
- 33.- M. Mascal et al. (2008).
- 34.- P. Ball, Nature, doi:10.1038/news.2008.1101.
- 35.- Tushar P. Vispute (2010).
- 36.- ISI Web of Knowledge.