



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**PRETRATAMIENTO DE OZONOLISIS DE BAGAZO
DE CAÑA**

Autor: Fernández Delgado, Marina

Tutor:

Lucas Yagüe, Susana

Cotutor:

Coca Sanz, Mónica

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente

Valladolid, Julio 2016.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mis padres, Carmen y Antolín, y mis hermanos, Enrique y Eduardo, por su apoyo incondicional y aguantar mis arrebatos de caos continuo. Mamá, por cierto, los pandas no comen caña de azúcar.

Gracias a Héctor por ayudarme a reaprender a escribir y por la infinita paciencia que tienes. Me faltan las palabras para agradecerte todo lo que haces por mí.

Gracias a mis tutoras, Susana y Mónica, porque me habéis enseñado mucho más de lo que podáis imaginaros y porque vosotras habéis hecho que este trabajo no haya sido una pesadilla absoluta.

Gracias a mis amigas, en especial a Marta Antón, Rocío García, Ana Herrero y Cristina Méndez. Chicas valéis muchísimo y seréis unas grandiosas ingenieras. Gracias por confiar en mí, de verdad.

Gracias a todos los que me han acompañado a lo largo de mi vida, ya sea de forma temporal o de forma permanente, porque vosotros habéis hecho que yo sea como soy.

Para finalizar también quiero dedicar este trabajo a mi abuelo Paco.

Abuelo donde quieras que estés, creo que sabrás que te quiero y que todos los días te echo muchísimo de menos. Tú siempre confiaste en mí y siempre has estado atento a todo lo que hacía. He sido, soy y seré una gran admiradora tuya por tu aguante, por tu forma de ser y por todo en general. Abuelo, que por fin termino y sé, porque así lo siento, que te alegras un montón. Todo este trabajo, abuelo, va por ti. De tu nieta que se ha convertido en ingeniera.

RESUMEN Y PALABRAS CLAVE

En este trabajo se presenta un estudio del pretratamiento con ozono del bagazo de caña con una doble componente experimental y teórica. La primera parte aborda la optimización de la ozonización en planta laboratorio mediante un diseño de experimentos. El bagazo ozonizado aumenta su rendimiento en la hidrólisis enzimática con respecto al material sin tratar del 17.83% al 69.51% de glucosa y del 8.09% al 51.33% de xilosa cuando se opera con un 40% de humedad, un flujo de 1.8 g/h de ozono durante 15min. En la parte teórica se realiza el escalado a una planta piloto de 10 kg/h de bagazo y se realiza su estudio de viabilidad económica y seguridad. La planta piloto consta de un reactor de lecho fijo de 115.45 dm³, un ozonizador de corona tipo tubo y un destructor de ozono termo-catalítico. El estudio económico concluye que la planta piloto es viable económicamente con una rentabilidad del 25% a 10 años. Además, el análisis de seguridad proporciona las pautas a seguir para minimizar el riesgo de operación.

Bagazo de Caña, Diseño Experimental, Ozonolisis, Hidrólisis Enzimática, Escalado de Planta

ABSTRACT AND KEY WORDS

This paper presents a study of the pretreatment with ozone of cane bagasse with a double experimental and theoretical component. The first part deals with the optimization of ozonation through a factorial experimental design. The ozonation of bagasse increases the performance of the subsequent enzymatic hydrolysis compared to untreated material from 17.83% to 69.51% glucose and 8.09% to 51.33% xylose when operating with 40% humidity, a flow of 1.8 g/h ozone for 15 min. In the theoretical part, the scale up was performed at a pilot plant of 10 kg/h of bagasse. The economic and safety feasibility study was carried out. The pilot plant consists of a fixed bed reactor 115.45 dm³, a tube type ozone generator and a thermo-catalytic ozone destroyer. The economic study concluded that the pilot plant is economically viable with a yield of 25% at 10 years. In addition, the safety analysis provides guidelines to minimize the operation risks.

Sugarcane Bagasse, Experimental Design, Ozonolysis, Enzymatic Hydrolysis, Plant Scaling

ÍNDICE

Capítulo 1	
INTRODUCCIÓN	1
1.1. BIORREFINERÍA	3
1.2. BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS.....	5
1.2.1. Definición de biocombustible líquido y clasificación.....	5
1.2.2. Ventajas e inconvenientes	6
1.2.3. Bioetanol	8
1.3. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA	11
1.3.1. Componentes estructurales.....	11
1.3.2. Clasificación de la biomasa lignocelulósica.....	14
1.3.3. Bagazo de caña.....	15
1.4. SACARIFICACIÓN DE LA BIOMASA.....	17
1.4.1. Pretratamiento del material lignocelulósico	17
1.4.2. Hidrólisis enzimática.....	25
Capítulo 2	
OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN	27
Capítulo 3	
SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS	31
3.1. TIPOS DE REACTORES DE OZONOLISIS	33
3.1.1. Elección del reactor	35
3.2. SISTEMAS DE OPERACIÓN DE O ₂ /AIRE	36
3.2.1. Las reacciones de formación del ozono.....	36
3.2.2. Sistemas de alimentación.....	37
3.2.3. Elección del sistema de operación.....	38
3.3. SISTEMA DE GENERACIÓN DE O ₃	39
3.3.1. Generador de ozono a través de luz ultravioleta.....	39
3.3.2. Generador de ozono a través de una descarga de corona.....	40
3.3.3. Generador de ozono a través del plasma frío.....	42
3.3.4. Comparación de equipos	42

3.3.5. Elección del sistema de generación de ozono	43
3.4. SISTEMA DE DESTRUCCIÓN DE O ₃	44
3.4.1. Destruccion térmico	44
3.4.2. Destruccion termo-catalítico.....	44
3.4.3. Adsorción y reacción con GAC	45
3.4.4. Comparación de los equipos	46
3.4.5. Elección del destructor de ozono	46
3.5. SISTEMAS DE CARGA, DESCARGA Y LIMPIEZA.....	46
3.5.1. Sistemas de carga y descarga de sólidos	46
3.5.2. Elección del sistema de carga y descarga de sólidos	52
3.5.3. Sistemas de limpieza	52
3.5.4. Elección del sistema de limpieza	55
3.6. MATERIALES.....	55
3.6.1. Propiedades de los materiales a usar	56
3.6.2. Selección de materiales	60

Capítulo 4

OZONOLISIS A ESCALA LABORATORIO	61
4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	63
4.1.1. Pretratamiento con ozono	63
4.1.2. Hidrólisis enzimática	64
4.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	64
4.2.1. Caracterización de la materia prima.....	64
4.2.2. Determinación de azúcares e inhibidores mediante HPLC.....	65
4.2.3. Compuestos fenólicos.....	65
4.2.4. Análisis de ozono gas.....	65
4.3. PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL.....	66
4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
4.4.1. Composición del bagazo sin pretratar	67
4.4.2. Composición del bagazo pretratado	67
4.4.3. Hidrólisis enzimática	70
4.4.4. Punto óptimo	74

Capítulo 5

CAMBIO DE ESCALA: PLANTA PILOTO DE OZONOLISIS	79
5.1. DIMENSIONADO DEL REACTOR DE PRETRATAMIENTO CON OZONO	81
5.1.1. Modelo general de diseño.....	81
5.1.2. Simplificaciones del modelo general.....	82
5.1.3. Cálculo del volumen del reactor de la planta piloto.....	83
5.2. SELECCIÓN DE EQUIPOS COMERCIALES.....	87
5.2.1. Generación de ozono.....	87
5.2.2. Destrucción de ozono.....	88
5.2.3. Transporte de sólidos.....	89
5.3. ANÁLISIS DE COSTES.....	91
5.3.1. Coste de los equipos	91
5.3.2. Balance económico	91
5.4. ESTUDIO DE SEGURIDAD.....	97
5.4.1. Ozono.....	98
5.4.2. Manejo de sólidos.....	100
5.4.3. Estudio HAZOP de la planta	102

Capítulo 6

CONCLUSIONES.....	103
BIBLIOGRAFÍA.....	107
ANEXOS.....	117
ANEXO I: CÁLCULOS	119
ANEXO II: HOJAS DE ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS.....	127
ANEXO III: HOJAS DE SEGURIDAD	139

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. CRITERIOS DE DISEÑO DE UNA PLANTA DE BIORREFINERÍA Y LOS POSIBLES PRODUCTOS A OBTENER. ADAPTACIÓN DE MOULIJN ET AL., (2013).	4
TABLA 2. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE CADA TIPO DE BIORREFINERÍA. ADAPTACIÓN DE GIL, (2009).	4
TABLA 3. PROPIEDADES DE BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS UTILIZADOS EN LA ACTUALIDAD. ADAPTACIÓN DE DAMIEN, (2010).	5
TABLA 4. PERSPECTIVAS DEL MERCADO BIOETANOL EN LA UE 2009-2020 (BILLONES DE LITROS) ADAPTACIÓN DE MALUENDA, (2013).	10
TABLA 5. CONSUMO DE BIOETANOL EN LA UE (TONELADAS). FUENTE: EUROBSERV'ER.	10
TABLA 6. DIFERENTES TIPOS DE BIOMASA. ADAPTADO DE DEMIRBAS, (2009).	14
TABLA 7. CONTENIDO DE CELULOSA, HEMICELULOSA Y LIGNINA DE BIOMASA NATURAL Y RESIDUAL. ND – NO DISPONIBLE. ADAPTACIÓN DE SUN & CHENG, (2002).	15
TABLA 8. COMPOSICIÓN QUÍMICA (%W/W) DEL BAGAZO DE CAÑA SEGÚN LA BIBLIOGRAFÍA.	17
TABLA 9. RESUMEN DE LOS DIFERENTES PRETRATAMIENTOS DE LA BIOMASA.	24
TABLA 10. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE CADA TIPO DE GAS DE ALIMENTACIÓN. ADAPTACIÓN DE BOOSKI, (2012).	38
TABLA 11. COMPARACIÓN DE LOS EQUIPOS DE DESCARGA DE CORONA. ADAPTACIÓN DE WANG ET AL., (2007) Y ELIASSON & KOGELSCHATZ, (1991).	43
TABLA 12. COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE OZONO. ADAPTACIÓN DE STRICKLAND, (2007) Y TENDERO ET AL., (2006).	43
TABLA 13. COMPARACIÓN DE LOS DISTINTOS EQUIPOS. ADAPTACIÓN DE BARLOW, (1994).	46
TABLA 14. INFORMACIÓN OPERACIONAL DE LOS SISTEMAS PRESURIZADOS. ADAPTACIÓN DE RAULATIN & WILÉN, (1992).	52
TABLA 15. COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES MÉTODOS DE LIMPIEZA PARA UN TANQUE CON SÓLIDOS. ADAPTADO DE WIKIPEDIA, (2015).	54
TABLA 16. MATERIALES A USAR EN EL SISTEMA DE OZONÓLISIS. ADAPTADO DE OZONE SOLUTIONS, (2015) Y THE LINDE GROUP, (2016).	55
TABLA 17. NIVELES EXPERIMENTALES DE LOS PARÁMETROS DE ESTUDIO EN EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.	66
TABLA 18. NIVEL EXPERIMENTAL DEL DISEÑO EN TORNO AL PUNTO ÓPTIMO.	67
TABLA 19. CARACTERIZACIÓN INICIAL DEL BAGAZO DE CAÑA.	67

TABLA 20. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA OZONIZACIÓN DE CADA EXPERIMENTO. LOS PORCENTAJES VIENEN DADOS EN TANTO POR CIENTO EN PESO SOBRE MATERIA SECA.....	68
TABLA 21. CONCENTRACIÓN DE CARBOHIDRATOS EN EL BAGAZO DE CAÑA DESPUÉS DE LA OZONIZACIÓN.	70
TABLA 22. VALORES PARETO PARA TODAS LAS VARIABLES DE RESPUESTA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.	76
TABLA 23. TABLA COMPARATIVA SOBRE LA OZONIZACIÓN DE DIVERSOS MATERIALES.	78
TABLA 24. PARÁMETROS AJUSTADOS PARA EL ESTUDIO DEL PRETRATAMIENTO DE LAS REACCIONES DE OZONO.....	82
TABLA 25. CONCENTRACIÓN FINAL DE LIGNINA INSOLUBLE Y DE LIGNINA SOLUBLE CALCULADA A PARTIR DE LOS DATOS BIBLIOGRÁFICOS.	84
TABLA 26. COEFICIENTES DE RESISTENCIA Y SU PORCENTAJE DE CONTRIBUCIÓN CALCULADOS CON LOS DATOS DE BIBLIOGRAFÍA.....	84
TABLA 27. TIEMPO DE RESIDENCIA Y VOLUMEN DE BAGAZO CALCULADO CON LOS DATOS DE BIBLIOGRAFÍA.....	85
TABLA 28. PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA PLANTA PILOTO DE PRETRATAMIENTO DE OZONO.	86
TABLA 29. ESCALADO DEL VOLUMEN PARA LA PLANTA PILOTO.	86
TABLA 30. PARÁMETROS TÉCNICOS DEL EQUIPO OZAT CFV-10.....	87
TABLA 31. PARÁMETROS TÉCNICOS DEL EQUIPO KK70.	88
TABLA 32. PARÁMETROS TÉCNICOS DEL EQUIPO TKT-200.	89
TABLA 33. PARÁMETROS TÉCNICOS DEL EQUIPO TKT-03.....	90
TABLA 34. PRECIO DE LOS EQUIPOS DE LA PLANTA DE OZONIZACIÓN.	91
TABLA 35. RELACIÓN DE COSTES DE INVERSIÓN DE LA PLANTA PILOTO DE OZONIZACIÓN EN € CALCULADOS POR EL MÉTODO DE LOS FACTORES DE LANG.	92
TABLA 36. RELACIÓN DE COSTES DE INVERSIÓN DE LA PLANTA PILOTO DE OZONIZACIÓN EN € CALCULADOS POR EL MÉTODO ISBL-OSBL.	93
TABLA 37. BALANCE DE COSTES PARA LAS MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS DEL ESCENARIO 1.	94
TABLA 38. BALANCE DE COSTES PARA LAS MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS DEL ESCENARIO 2.	96
TABLA 39. VALORES LÍMITE (TLV) DEL OZONO EN FUNCIÓN DEL TRABAJO A REALIZAR (TWA = 8 HORAS/TURNO).	99
TABLA 40. ANÁLISIS HAZOP DE LA PLANTA PILOTO DE OZONIZACIÓN DEL BAGAZO DE CAÑA.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. RUTAS Y PRODUCTOS EN LOS PROCESOS DE CONVERSIÓN DE LA BIOMASA. ADAPTACIÓN DE MOULIJN ET AL., 2013.....	3
FIGURA 2. CONSUMO DE BIOCOMBUSTIBLES EN 2014. FUENTE: EUROBSERVER 2015.	11
FIGURA 3. POLÍMERO DE CELULOSA DONDE SE APRECIA LA UNIÓN DE LOS GRUPOS HIDROXILO FORMANDO MICROFIBRILLAS.	12
FIGURA 4. HEMIACETALES CÍCLICOS MÁS IMPORTANTES DE LA HEMICELULOSA.	13
FIGURA 5. ALCOHOLES PRECURSORES DE LA ESTRUCTURA DE LA LIGNINA.	13
FIGURA 6. MAYORES PRODUCTORES DE CAÑA DE AZÚCAR EN EL MUNDO.	16
FIGURA 7. PRODUCCIÓN DE LA CAÑA DE AZÚCAR A NIVEL MUNDIAL ENTRE 2004 Y 2014 EN PORCENTAJE.....	16
FIGURA 8. CONFIGURACIÓN DE LOS REACTORES USADOS EN LA OZONÓLISIS.	35
FIGURA 9. GENERADOR DE OZONO POR LUZ ULTRAVIOLETA (KOGELSCHATZ ET AL., 1997).....	40
FIGURA 10. ESQUEMA DEL OZONIZADOR DE DESCARGA DE CORONA TIPO PLATO (WANG ET AL., 2007).....	41
FIGURA 11. ESQUEMA DEL OZONIZADOR DE DESCARGA POR CORONA TIPO TUBO (WANG ET AL., 2007).	41
FIGURA 12. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL OZONIZADOR DE PLASMA FRÍO CON 2 CONFIGURACIONES DIFERENTES. (A) DESCARGA DE VOLUMEN. (B) DESCARGA DE SUPERFICIE (BOGAERTS ET AL., 2002).	42
FIGURA 13. TIPOS DE ALIMENTADORES USADOS EN LAS PLANTAS DE BIOMASA. ADAPTACIÓN DE BASU, (2013).....	47
FIGURA 14. TIPOS DE FLUJOS DADOS EN UN SISTEMA DE CARGA POR GRAVEDAD. (A) FLUJO MÁSSICO, (B) FLUJO DE EMBUDO, (C) FLUJO EXPANDIDO.	48
FIGURA 15. PROBLEMAS DEL FLUJO DE EMBUDO (A) AGUJERO DE RATA, (B) ARCO/PUENTE.	48
FIGURA 16. EQUIPO DE TORNILLO SIN FIN.....	49
FIGURA 17. EQUIPO DE INYECCIÓN NEUMÁTICA.....	49
FIGURA 18. (A) ESPARCIDOR ROTATORIO, (B) VÁLVULA ROTATORIA.....	50
FIGURA 19. CINTA TRANSPORTADORA. (A) CONTINUO, (B) POR PESADA.	51
FIGURA 20. ESQUEMA DE LOS SISTEMAS DE LIMPIEZA PARA TANQUES CON SÓLIDOS. ADAPTACIÓN DE WIKIPEDIA, (2015).....	53
FIGURA 21. OZONOLISIS A ESCALA LABORATORIO.	63
FIGURA 22. VARIACIÓN DEL AUMENTO DE LAS EN FUNCIÓN DE LA REDUCCIÓN DE LAI.	69

FIGURA 23. VARIACIÓN DE LA REDUCCIÓN DE LAI EN FUNCIÓN DEL CONSUMO DE OZONO	69
FIGURA 24. GRÁFICO COMPARATIVO DE LA RECUPERACIÓN DE AZÚCARES EN LA HIDRÓLISIS A 48 HORAS.....	71
FIGURA 25. GRÁFICO COMPARATIVO DE LA RECUPERACIÓN DE AZÚCARES EN LA HIDRÓLISIS A 72 HORAS.....	71
FIGURA 26. INHIBIDORES FORMADOS EN LA HIDRÓLISIS A 48 HORAS.....	73
FIGURA 27. INHIBIDORES FORMADOS EN LA HIDRÓLISIS A 72 HORAS.....	73
FIGURA 28. DIAGRAMA DE PARETO ESTANDARIZADA PARA EL CONSUMO DE OZONO (G/G BAGAZO).	75
FIGURA 29. DIAGRAMA DE PARETO ESTANDARIZADO PARA LA RECUPERACIÓN DE LA GLUCOSA (%).....	75
FIGURA 30. GRÁFICA DE PARETO ESTANDARIZADO PARA LA RECUPERACIÓN DE LA XILOSA (%)	76
FIGURA 31. GRÁFICO DE DESEABILIDAD DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	77
FIGURA 32. ESQUEMA DEL EQUIPO OZAT CFV-05 DE LA CASA OZONIA.	87
FIGURA 33. ESQUEMA DEL EQUIPO KK70 DE LA CASA KAUFMANN UMWELTTECHNIK E.K	88
FIGURA 34. ESQUEMA DEL EQUIPO TKT-200 DE LA CASA +KEPACK.....	89
FIGURA 35. ESQUEMA DEL EQUIPO TKR-03 DE LA CASA +KEPACK.	90
FIGURA 36. FLUJO DE CAJA ACUMULADO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE AMORTIZACIÓN EN EL ESCENARIO 1.	94
FIGURA 37. ESTUDIO DE LA SENSIBILIDAD ECONÓMICA EN FUNCIÓN DE LA VARIACIÓN DE LOS PRECIOS DE LAS MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS DEL ESCENARIO 1.	95
FIGURA 38. FLUJO DE CAJA ACUMULADO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE AMORTIZACIÓN EN EL ESCENARIO 2.	96
FIGURA 39. ESTUDIO DE LA SENSIBILIDAD ECONÓMICA EN FUNCIÓN DE LA VARIACIÓN DE LOS PRECIOS DE LAS MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS DEL ESCENARIO 2.	97

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. BIORREFINERÍA

Tradicionalmente, la biomasa ha sido utilizada como fuente de energía al ser quemada, sin embargo en estos últimos años se ha incrementado su uso como materia prima para otros múltiples fines. Uno de los más conocidos e investigados en estos momentos posiblemente sea la transformación de la biomasa para obtener biocombustibles y bioproductos a través de diversas etapas. En la **Figura 1** se resumen las rutas y productos que pueden ser obtenidos a partir de la biomasa.



Figura 1. Rutas y productos en los procesos de conversión de la biomasa. Adaptación de Moulijn et al., 2013.

Cada proceso de transformación utiliza un tipo de biomasa diferente en función de su composición.

Los procesos de conversión de biomasa se diferencian en la temperatura de operación puesto que la pirólisis, la combustión y la gasificación trabajan a alta temperatura, estando el rango de trabajo comprendido entre 300 y 850 °C. Por el contrario la fermentación, la extracción y la hidrólisis operan a temperaturas moderadas, menores de 100 °C. En el primer grupo la estructura de la biomasa tiene poca importancia puesto que la parte orgánica se convierte totalmente en otros compuestos de diversa naturaleza. Por otro lado, el segundo grupo tiene la posibilidad de una conversión selectiva dependiendo de las condiciones de operación (Moulijn et al., 2013).

La biomasa tiene un gran campo de aplicación, lo cual ha generado el concepto de biorrefinería. La biorrefinería se define como los procesos mecánicos, térmicos, químicos o bioquímicos de biomasa en los cuales esa materia prima se transforma para dar lugar a una amplia variedad de productos como son energía, biocombustibles, biopolímeros y productos químicos de base (a partir de los que se producirían otros más complejos) (Villar, 2013). Dependiendo de los criterios de diseño de la planta se podrán obtener unos u otros productos como se resume en la **Tabla 1**.

Biomasa	
Criterios de diseño	Productos
<ul style="list-style-type: none"> • Bajo coste de capital • Uso eficiente de la biomasa • Aprovechamiento total de la biomasa • Planta simple y compacta • Bajos costes de transporte 	<ul style="list-style-type: none"> • Papel, pulpa, material de construcción, azúcar, etc. • Químicos • Carburantes • Electricidad

Tabla 1. Criterios de diseño de una planta de biorrefinería y los posibles productos a obtener. Adaptación de Moulijn et al., (2013).

Se pueden distinguir tres tipos de refinería las cuales son las biorrefinerías de primera, segunda y tercera generación. La biorrefinería de primera generación consiste en plantas convencionales de etanol y biodiesel a partir de caña de azúcar o maíz y soja o palma. Por otro lado, la biorrefinería de segunda generación se centra en la utilización de materiales lignocelulósicos, es decir, materiales que contienen celulosa, hemicelulosa y lignina. Por último, las biorrefinerías de tercera generación se extienden a una mayor diversidad de residuos procedentes de la agricultura, ganadería, residuos sólidos urbanos, petroquímicas, papeleras,... ampliando la gama de productos a obtener (Villar, 2013). En la **Tabla 2** se recogen las ventajas y las desventajas de cada una de las biorrefinerías citadas.

Biorrefinería	Ventajas	Desventajas
Primera generación	-Económicamente viable	-Un único producto final -No hay integración energética -Controversia con el precio de la materia prima
Segunda generación	-Varios productos finales -Integración energética	-Pretratamiento costoso y no desarrollado -Económicamente no viable
Tercera generación	-Varios productos finales -Integración energética	-No hay tecnología disponible

Tabla 2. Ventajas y desventajas de cada tipo de biorrefinería. Adaptación de Gil, (2009).

1.2. BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS

1.2.1. Definición de biocombustible líquido y clasificación

Los biocombustibles líquidos son combustibles de origen biológico obtenido de manera renovable a partir de restos orgánicos. Se distinguen entre biocombustibles de primera (1G), segunda (2G), tercera (3G) y cuarta (4G) generación.

Los **biocombustibles 1G** parten de materia prima de procedencia agrícola, la cual tiene un alto contenido en almidón, azúcares y aceites. Un ejemplo de la misma es la caña de azúcar, los granos de maíz y los aceites de girasol, colza o cacahuete.

Los **biocombustibles 2G** tienen como materia prima los residuos agrícolas o forestales compuestos por celulosa como, por ejemplo, el bagazo de caña de azúcar y la paja de trigo.

Los **biocombustibles 3G** se producen con vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y de alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos, los cuales son conocidos como cultivos energéticos. Un ejemplo de estos cultivos son los pastos perennes y las algas verdes y verdeazules.

Los **biocombustibles 4G** se elaboran a partir de bacterias genéticamente modificadas. Para la obtención del producto se emplea dióxido de carbono u otra fuente de carbono (S.A.D., 2011).

Dentro de los biocombustibles cabe destacar el metanol, el etanol y el butanol debido a su uso a nivel industrial, siendo expuestas en la **Tabla 3** diversas propiedades de interés.

	Metanol	Etanol	Butanol
Formula química	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH
Densidad a 20 °C (kg/m ³)	795.0	794.0	810.0
Temperatura de ebullición (°C)	64.6	78.4	118.0
PCI (MJ/kg)	19.9	26.8	33.0
Porcentaje admitido en gasolina (%v/v)	3.0	85.0	10.0

Tabla 3. Propiedades de biocombustibles líquidos utilizados en la actualidad. Adaptación de Damien, (2010).

Los principales biocombustibles líquidos utilizados son el bioetanol y el biodiesel ya que tienen una gran importancia a nivel industrial tanto en Europa como en el mundo. El bioetanol se usa como aditivo de la gasolina y para

producir etil *tert*-butileter (ETBE). El biodiesel es una mezcla de esteres metílicos con ácidos grasos, la cual se mezcla en pequeña concentración con diésel derivado de combustibles sólidos (Damien, 2010).

1.2.2. Ventajas e inconvenientes

Al igual que todos los combustibles en uso hoy en día, los biocombustibles presentan ventajas y desventajas, pero la cuestión es que si las ventajas de los biocombustibles tienen más importancia que las desventajas.

a. Ventajas

Disponibilidad de los biocombustibles: Son considerados una energía renovable ya que provienen de cultivos que son cosechados anualmente de los cuales depende la producción de biofuel. La disponibilidad también se refiere a la posibilidad de reparto entre los consumidores, ya que un biocombustible, al igual que un combustible fósil, es de fácil producción pero no se transporta de forma sencilla.

Contaminación en la superficie y en los vertidos: Si bien los biocombustibles no son 100% seguros, sí que son más seguros que los combustibles fósiles. Si se vierte una gran cantidad de biocombustible en un área concreta, es posible que la fauna y flora se mueran y el agua se contamine. Sin embargo el impacto a gran escala debido a los biocombustibles es más pequeño que el de los combustibles fósiles.

Contaminación atmosférica: Uno de los mayores problemas al quemar los combustibles fósiles es la lluvia ácida debido al gran contenido en azufre de dichos combustibles. Por el contrario, los biocombustibles pueden ser producidos de tal manera que su composición final no tenga azufre de tal manera que la lluvia ácida no se incremente.

Calentamiento global y emisiones gases de efecto invernadero (GHG): Si los biocombustibles son producidos correctamente, pueden reducir los GHG. Las plantas usan el dióxido de carbono, quien es el gas mayoritario de los GHG, para crecer y producir alimento, reduciendo, a su vez, la cantidad de CO₂ en la atmósfera y, en consecuencia, reduciendo el calentamiento global. Los biocombustibles pueden contrarrestar sus emisiones de CO₂ porque las plantas recogen el CO₂ que emiten los biocombustibles al ser quemados. La idea es que exista un relación uno a uno, es decir, que sea la misma cantidad de gas que se recoja y que se emita para que, de esta manera, no exista un impacto ambiental neto.

Autosuficiencia de la energía: Esta ventaja es obvia ya que si una ciudad tiene tierras donde pueda cultivarse la materia prima del biocombustible, ésta

puede producir su propia energía. Esto conlleva a no tener ninguna dependencia de los combustibles fósiles, los cuales están repartidos en unos pocos lugares en el mundo. Dado el gran conflicto entre las necesidades de combustibles y los precios, la autosuficiencia tendría un efecto positivo sobre la ciudad que la consiguiera (biofuel, 2010).

b. Inconvenientes

Región: Esto es importante debido a diversas razones como por ejemplo que existen cultivos que crecen mejor en ciertas zonas climáticas. Hay que tener en cuenta la necesidad de agua de la planta y la existente, si hay cultivos o fauna que pueda perjudicar y dañar de forma permanente al cultivo, si se van a utilizar fertilizantes para proporcionar los nutrientes necesarios a la planta y si la propia zona puede ser cultivada.

Asegurar alimento: La materia prima para obtener los biocombustibles tiene que ser cultivada y existe una pequeña porción de tierra donde puede ser plantada. El problema se da cuando se utiliza terreno para cultivos destinados a biocombustibles cuando deberían ser destinados a comida y alimento, por lo que se han de buscar terrenos no agrícolas para hacer crecer los cultivos utilizados en la producción los biocombustibles.

Cambios en el uso del terreno: Es una de las desventajas más difíciles de entender, por lo que puede ser comparada con la deforestación. Si el terreno se usa para cultivar la materia prima de los biocombustibles, éste debe ser limpiado de la flora que tenga, lo cual provoca un daño ecológico de tres formas diferentes: la primera es que daña al hábitat natural que allí hubiera, la segunda es que se crea una “deuda de carbono” ya que la energía que se ha utilizado en deforestar ese área no se tiene en cuenta dentro del balance de carbono entre la materia prima y el biofuel y la tercera es que las propiedades de la tierra cultivada cambia debido al uso de fertilizantes y otros productos químicos.

Monocultura, ingeniería genética y biodiversidad: La monocultura se entiende como que es sencillo hacer crecer una gran cantidad cultivo y que sea uniforme. El problema se da cuando se siembra un único cultivo en una extensión grande de terreno. Esto se debe a que este cultivo es afectado por las plagas existentes por lo que se han de usar pesticidas, pero para que el cultivo no se vea afectado por el mismo se modifica genéticamente para que, sin usar pesticidas, resista las plagas, pero con el tiempo las plagas se hacen más fuertes y hay que volver a utilizar pesticidas más potentes. La clave está en que hay ciertos límites para cultivar un solo producto y pocas tecnologías que lo consigan, por lo que se necesita que el sistema que rodea cultivo contenga una biodiversidad para que éste crezca saludable (biofuel, 2010b).

1.2.3. Bioetanol

El etanol es, con diferencia, el biocombustible más usado. Si bien se empezó mezclándolo con gasolina, actualmente puede llegar a ser utilizado de forma autónoma. De forma pionera Estados Unidos y Brasil lo producen a partir de maíz y caña de azúcar, respectivamente (Camps & Marcos, 2001).

a. Composición

Para ser utilizado como biocombustible el etanol se puede usar sólo o mezclado con gasolina, dependiendo de su pureza. Se considera puro cuando se encuentra al 99.5 % (vol/vol) e impuro cuando tiene un porcentaje del 95-96% (vol/vol) en etanol (Camps & Marcos, 2001).

Se denomina gasohol a la mezcla de gasolina y un alcohol en distintas proporciones para su uso como combustible en motores de explosión. La proporción entre los combustibles se suele indicar con el porcentaje de etanol precedido por una E mayúscula. Por tanto un gasohol E10 está compuesto por un 10 % (vol/vol) de etanol y un 90 % (vol/vol) de gasolina, y el E85 se obtiene mezclando el 85 % (vol/vol) de etanol y el 15 % (vol/vol) de gasolina (Wikipedia, 2016b).

El bioetanol se utiliza normalmente mezclado con gasolina con una relación del 5%, 10% y 15% de etanol, denominadas E5, E10 y E15, respectivamente. Estas son mezclas habituales autorizadas por la normativa europea y que no requieren modificaciones en el motor de los vehículos cumpliendo las garantías del fabricante. En concentraciones superiores, se necesitan vehículos adaptados llamados vehículos de carburante flexible o FFVs (Flexible Fuel Vehicles) que pueden utilizar tanto gasolina convencional como gasolinas con bioetanol en altos porcentajes que varían entre el 85% (E85), 95% (E95) hasta el 100% (E100) (Bellido, 2013).

b. Propiedades

El bioetanol tiene las mismas características que el etanol ya que se trata del mismo compuesto. La diferencia radica en su proceso de producción puesto que el bioetanol se obtiene a partir de biomasa.

Generalmente, cuanto mayor es el contenido de etanol en una mezcla de gasohol peor es su comportamiento en los motores corrientes. El etanol puro reacciona o se disuelve con ciertos materiales de goma y plásticos y no debe utilizarse en motores sin modificar. El etanol puro tiene un octanaje mucho más alto que la gasolina común, requiriendo por tanto cambiar el cociente de compresión o la sincronización de la chispa para obtener el rendimiento máximo (Wikipedia, 2016b).

c. Ventajas y desventajas como combustible

Entre las **ventajas** del bioetanol se tienen:

- Menos emisiones de dióxido de carbono (CO₂) comparado con los combustibles convencionales.
- Mayor octanaje.
- Menor emisión de partículas.
- Menor emisión de benceno y 1,3 butadieno ya que el nivel de benceno en el bioetanol es menor que en la gasolina.
- Menor formación potencial de ozono en comparación con la gasolina y el diésel.
- No contiene azufre.
- Menos tóxico que el metanol y el biometanol.
- Los vehículos que operan con bioetanol son más eficientes que los que trabajan con gasolina.

Entre las **desventajas** del bioetanol se tienen:

- Menor número de cetano en comparación con el diésel.
- Grandes emisiones de HC (15% para el E10), por lo que es necesario ajustar la presión de vapor de la gasolina con la que se mezcla el vapor.
- Debido a la baja presión de vapor y el alto calor latente del etanol, se dificulta el uso del mismo en climas fríos.
- En la combustión se incrementa la formación de acetaldehídos pero emite menos formaldehído que la gasolina.
- Puede causar corrosión.
- La combustión del bioetanol puede causar una llama invisible dando lugar a problemas de seguridad.
- Los vehículos que utilizan E85 emiten más eteno y acetaldehído no regulados en comparación con los vehículos de gasolina (Oestling, 2001).

d. Datos de producción y uso

Estados Unidos y Brasil son los países que dominan la producción y el consumo de bioetanol, seguidos por la Unión Europea debido al apoyo recibido por la política comunitaria europea. Estos tres mercados representan de forma conjunta el 90% de la producción y consumo, si bien se han resentido debido a diversos factores socioeconómicos y políticos.

La Unión europea consume un 25% de bioetanol y la perspectiva para el 2020 es llegar a una producción de 18.6 billones de litros, lo cual se puede observar en la **Tabla 4**.

	2009	2010	2011	2020
Producción útil	5.6	6.4	7.2	18.6
Etanol 1G	5.6	6.4	7.2	18.2
Etanol 2G	0	0	0	0.4
Consumo	9.0	10.5	11.0	26.7
Etanol	6.7	8.0	8.5	24.2
Otros usos	2.3	2.5	2.5	2.5
Comercio	-1.1	-1.6	-1.3	-6.1
Etanol	-1.1	-1.6	-1.3	-6.1

Tabla 4. *Perspectivas del mercado bioetanol en la UE 2009-2020 (billones de litros) Adaptación de Maluenda, (2013).*

En el cómputo total, la producción de bioetanol ha aumentado entre 4177 y 5380 millones de litros entre las campañas de 2010 a 2013. En estos años se autorizaron otras mezclas para potenciar el consumo de bioetanol, como es la E-10 en algunos Estados miembros como Alemania, Finlandia y Suecia. De igual manera se ha incrementado la cuota de producción en otros países europeos como: Dinamarca, Italia, Países Bajos, Polonia, Rumania, Finlandia, España y el Reino Unido proporcionando un empuje al sector de biocombustibles a nivel comunitario (Maluenda, 2013). Los datos de consumo se resumen en la **Tabla 5**.

	Consumo			
	2011	2012	2013	2014
Alemania	795.142	805.460	777.730	792.563
R. Unido	327.028	388.220	710.791	407.280
Francia	392.200	417.014	394.000	414.000
España	227.038	201.445	170.141	180.891
Polonia	153.676	153.888	145.946	142.606
Otros	986.898	835.000	477.792	736.441
Total	2.881.982	2.801.027	2.676.400	2.673.781

Tabla 5. *Consumo de bioetanol en la UE (toneladas). Fuente: EurObserv'ER.*

Si bien el consumo de bioetanol es elevado éste no es más del 19% de los biocombustibles existentes en el mercado. Según la **Figura 2** en 2014 el consumo de biodiesel superó al bioetanol en un 61%.

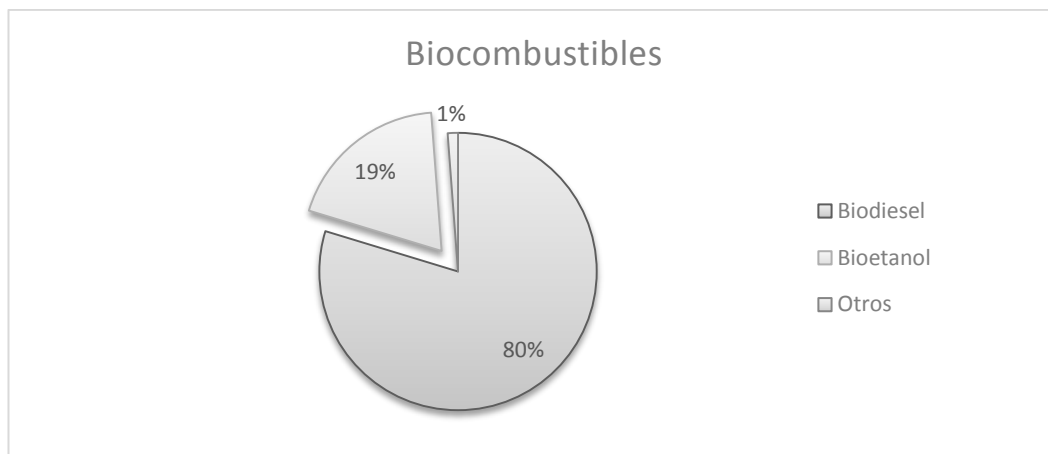


Figura 2. Consumo de biocombustibles en 2014. Fuente: EurObserv'ER 2015.

En España existen 5 plantas destinadas a la producción de bioetanol: tres utilizan cereales, otra planta produce alcohol etílico a partir de los residuos de la industria del vino y de los cítricos, y la quinta es una planta piloto dedicada a la obtención de bioetanol 2G a partir de paja de trigo y cebada. La capacidad de producción de bioetanol en España llegó en 2013 a los 559 millones de litros (Maluenda, 2013).

Según el IDAE se espera que en 2020 la capacidad de producción de bioetanol 1G y 2G sea, respectivamente, 350089 tep/año y 52312 tep/año, si bien el mercado y producción del 2G será el que más crezca debido a la disponibilidad de materia prima.

1.3. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

1.3.1. Componentes estructurales

La biomasa lignocelulósica consta de componentes estructurales (lignina, celulosa y hemicelulosa) y componentes secundarios (extractos y cenizas). Los componentes estructurales están unidos entre sí formando el soporte estructural de la pared celular (Barroso, 2010).

a. Celulosa

La celulosa es un homopolímero lineal de D-glucosa sintetizada por las plantas como una sustancia estructural para soportar su peso, ya que es el componente principal de las paredes celulares de los vegetales. Está constituida por moléculas de celulosa largas, denominadas *microfibrillas*, las cuales se unen entre ellas mediante enlaces de hidrógeno entre los hidróxido de los anillos de glucosa. Las unidades de D-glucosa se crean mediante enlaces β -1,4', siendo este enlace muy rígido y estable. (Figura 3)

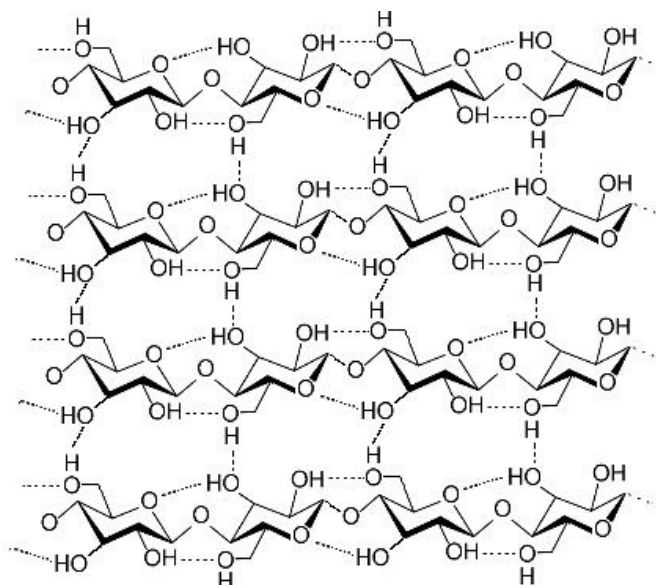


Figura 3. Polímero de celulosa donde se aprecia la unión de los grupos hidroxilo formando microfibrillas.

Esta molécula es la más abundante del planeta y tiene un gran interés industrial ya que puede ser degradada a través de diversos métodos para obtener glucosa, la cual se podrá usar como sustrato en procesos de fermentación alcohólica con el fin de producir biocombustibles. La degradación de la celulosa se efectúa generalmente a través de la hidrólisis ácida del material, por lo que un parámetro a tener en cuenta es la cristalinidad de la celulosa, ya que cuanto más amorfa es la estructura de este polímero, la hidrólisis se produce con una eficiencia mayor.

b. Hemicelulosa

La hemicelulosa es un carbohidrato formado por una estructura amorfa, de polímeros complejos ramificados compuestos por diferentes moléculas de azúcares. Los puentes de hidrógeno que la forman son más débiles que los de la celulosa, haciendo posible una más fácil hidrolización.

Esencialmente los carbohidratos que se encuentran en la hemicelulosa son glucosa, manosa, galactosa, xilosa y arabinosa, siendo las tres primeras hexosas y las dos segundas pentosas. Estos monosacáridos se encuentran como hemiacetales cíclicos debido a que son más estables, por lo cual aparecen las piranosas y furanosas correspondientes. Además en la pared celular aparecen los ácidos urónicos respectivos a los carbohidratos anteriormente citados, los cuales están representados en la **Figura 4**.

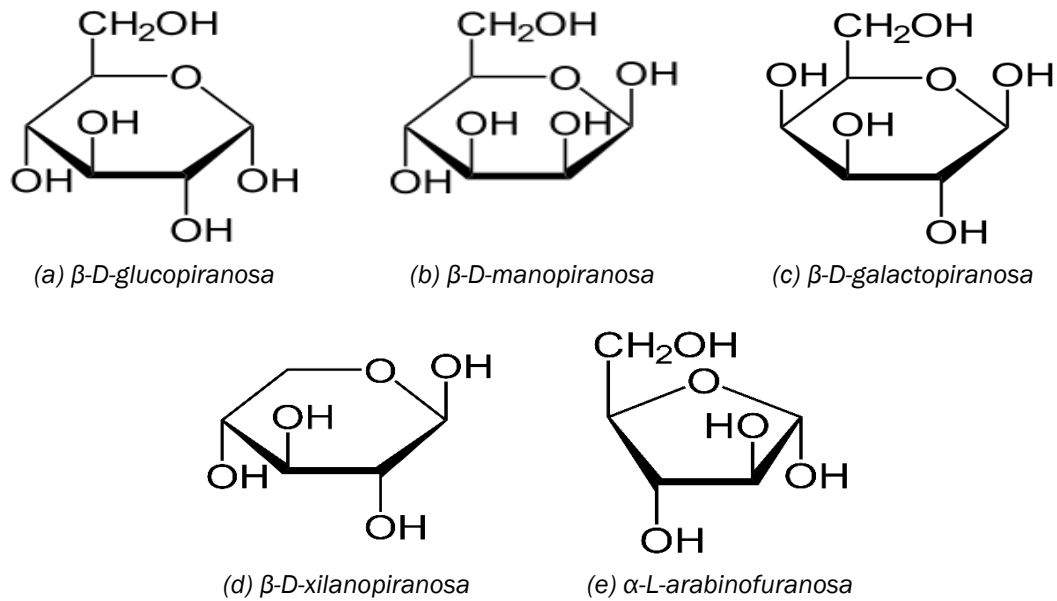


Figura 4. Hemicetales cíclicos más importantes de la hemicelulosa.

c. Lignina

La lignina se define como un polímero aromático complejo, ramificado y amorfo, la cual se encuentra en la corteza celular y es el segundo compuesto más abundante en la naturaleza. Sus funciones son proteger a la celulosa de posibles ataques microbacterianos, mantener unidas las fibras celulósicas y conferir resistencia e impermeabilidad a la biomasa.

La estructura de la lignina no se puede definir de forma concreta debido a su complejidad, aun así se identifica la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropiónicos, siendo éstos los alcoholes cumarílico, coniferílico y sinapílico. (Figura 5)



Figura 5. Alcoholes precursores de la estructura de la lignina.

1.3.2. Clasificación de la biomasa lignocelulósica

La biomasa se define como “todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización” (IDAE, 2011).

La biomasa se caracteriza por ser muy diversa por lo que hacer una clasificación de la misma es difícil puesto que la biomasa que antes se desechaba ahora se puede utilizar en procesos como materia prima (Demirbas, 2009). La clasificación más común de la biomasa se muestra en la **Tabla 6**.

Tipo de biomasa	Ejemplos
Desecho forestal	-Madera -Árboles, arbustos y restos leñosos -Serrín, corteza
Desecho biodegradable	-Desecho de los cultivos -Desechos de jardinería y poda -Desechos orgánicos urbanos
Cultivos energéticos	-Cultivos de ciclo corto -Cultivos forrajeros -Semillas oleaginosas
Plantas acuáticas	-Algas -Maleza del agua -Juncos
Cultivo alimentario	-Grano -Cultivo de aceite
Cultivos azucareros	-Caña de azúcar -Remolacha -Sorgo
Otros	-Vertedero -Desechos industriales -Líquenes y musgo

Tabla 6. Diferentes tipos de biomasa. Adaptado de Demirbas, (2009).

Respecto a la producción de bioetanol 1G y 2G, la biomasa natural es la que se aprovecha con el fin de llegar a obtener bioetanol 1G, mientras que la biomasa residual se utiliza para generar bioetanol 2G. De igual forma, los cultivos energéticos son aprovechados por su valor energético en la generación de energía y no se utilizan para obtener bioetanol.

Según el tipo de biomasa la proporción de celulosa, hemicelulosa y lignina puede cambiar de forma significativa lo cual se puede ver en la **Tabla 7**.

Material lignocelulósico	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Madera dura	40-55	24-40	18-25
Madera suave	45-50	25-35	25-35
Cáscara de nuez	25-30	25-30	30-40
Mazorca de maíz	45	35	15
Pasto	25-40	35-50	10-30
Papel	85-99	0	0-15
Paja de trigo	30	50	15
Basura clasificada	60	20	20
Hojas	15-20	80-85	0
Algodón	80-95	5-20	0
Papel periódico	40-55	25-40	18-30
Desecho de papel con pulpa química	60-70	10-20	5-10
Desechos sólidos de aguas residuales	8-15	ND	24-29
Residuos de cerdo	6	28	ND
Residuo de ganado	1.6-4.7	1.4-3.3	2.7-5.7
Hierba Bermuda	25	35.7	6.4
Pasto de crecimiento rápido	45	31.4	12.0

Tabla 7. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de biomasa natural y residual. ND – No disponible. Adaptación de Sun & Cheng, (2002).

1.3.3. Bagazo de caña

El bagazo de caña es un material de desecho de la industria azucarera. De forma aproximada por cada 100 kg de caña tratada se obtienen 30 kg de bagazo. Es un material fibroso y heterogéneo, el cual presenta una baja densidad y un alto contenido de humedad.

a. Producción de la caña de azúcar y el bagazo

La caña de azúcar es cultivada en zonas tropicales y subtropicales. Los grandes productores de caña en el periodo 2004-2014 fueron Brasil, India, China, Tailandia y Pakistán con una producción de 6.880, 343, 111, 122 y 60,8 millones de toneladas (Mt) respectivamente, como se puede apreciar en la Figura 6 (FAO, 2009).

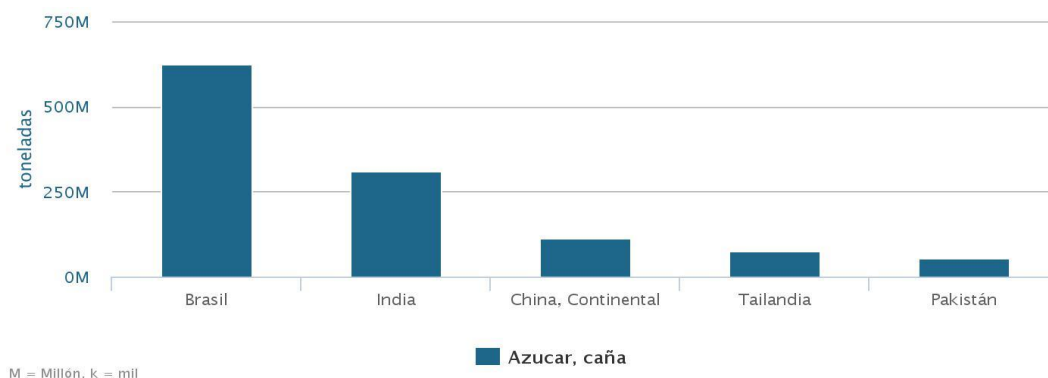


Figura 6. Mayores productores de caña de azúcar en el mundo.

A nivel mundial la producción de caña de azúcar entre 2004 y 2014 ha sido de 18.200 Mt. Si se comparan los continentes la producción de caña de azúcar está liderada por América con un 52.7% del total producido. Lo que se puede comprobar en la **Figura 7** es que Europa no produce casi caña de azúcar comparado con América, ya que Europa generó 18.200 t y América 9.260 Mt (FAO, 2015).

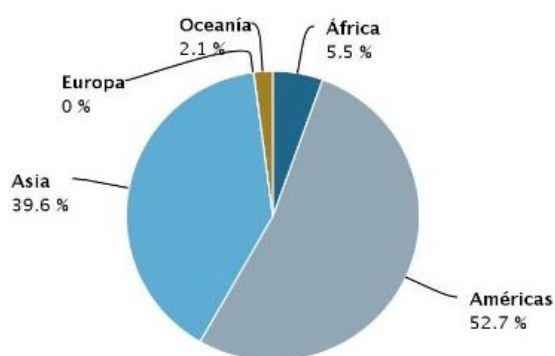


Figura 7. Producción de la caña de azúcar a nivel mundial entre 2004 y 2014 en porcentaje.

La consecuencia de que Brasil sea el mayor productor de caña de azúcar es que se convierte en el mayor productor de bagazo de caña con una producción entre los años 2004-2013 de 1,38 Mt de bagazo. Entre 2011 y 2013 España también ha contribuido en la producción de bagazo de caña con una producción total de 40.895 t (United Nations Statistics Division, 2016).

b. Composición del bagazo de caña

La composición del bagazo de caña se recoge en la **Tabla 8**. En base a las referencias consultadas se puede concluir que el porcentaje de celulosa está entre 30-50 %, hemicelulosa entre 20-35 % y lignina entre 18-22 %. Los porcentajes de extractivos y de cenizas son despreciables frente a los carbohidratos que conforman el bagazo.

Componente (%)	Referencias			
	De Moraes et al. (2015)	Travaini et al. (2013)	Lee & Chung (2009)	Sun et al. (2004)
Celulosa	42.19	46.21	34.50	43.60
Hemicelulosa	27.60	20.86	31.70	33.50
Lignina	21.56	21.67	21.80	18.10
Extractivos	5.63	1.54	---	0.80
Cenizas	2.84	1.19	---	2.30

Tabla 8. Composición química (%w/w) del bagazo de caña según la bibliografía.

1.4. SACARIFICACIÓN DE LA BIOMASA

La producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica consta de 4 etapas: (i) pretratamiento de biomasa, (ii) hidrólisis enzimática, (iii) fermentación y (iv) purificación con solventes. El problema se da cuando se hidroliza directamente la lignocelulosa ya que debido a las propiedades estructurales el rendimiento de obtención de azúcares es bajo. Para solventarlo el material se ha de pretratar antes de llevar a cabo el proceso enzimático (Alvira et al., 2010). A continuación se exponen las principales características de los distintos pretratamientos y de la hidrólisis enzimática por ser las etapas objeto de estudio en este trabajo fin de grado.

1.4.1. Pretratamiento del material lignocelulósico

El pretratamiento se denomina a aquella etapa del proceso que mejora el rendimiento de la obtención de azúcares fermentables de la biomasa a tratar. Su finalidad es modificar la estructura lignocelulósica con el fin de favorecer la acción enzimática para obtener una biomasa con un mayor contenido de celulosa hidrolizable, evitar la pérdida de carbohidratos y evitar la formación de inhibidores de la siguiente etapa de fermentación.

Según Alvira et al, (2010) para que el pretratamiento sea considerado como avanzado y de bajo coste se han de cumplir los siguientes requisitos:

- Rendimiento alto para cultivos de diversa naturaleza.
- Porcentaje a tratar de biomasa alto.
- Degradación de azúcares insignificante.
- Mínima creación de componentes tóxicos.
- Innecesaria reducción del tamaño de la biomasa.
- Tamaño y coste moderado del reactor.
- Producción mínima de residuo sólido.

- Operación con un bajo contenido de humedad en el sólido.
- Alta concentración de azúcares obtenidos.
- Compatibilidad con la fermentación.
- Recuperación de la lignina.
- Requisitos mínimos de calor y energía.

Existen 4 grupos de métodos para pretratar la biomasa, siendo éstos clasificados en métodos físicos, físico-químicos, químicos y biológicos.

a. Métodos físicos

Trituración: Es un pretratamiento prometedor ya que somete a la biomasa a calor, mezcla y reducción de tamaño dando lugar a cambios en su estructura físico-química (Alvira et al., 2010). Este método es considerado como ambientalmente favorable debido a que no hay que adicionar productos químicos y no se generan inhibidores. El problema es que se necesita un alto requerimiento energético por lo que el coste del proceso es alto. Para tratar el bagazo a través de la trituración son necesario varios ciclos, por lo que los tiempos de operación son elevados (Canilha et al., 2012).

Es un método que trabaja a presión y temperatura ambiente y según sea el tipo de molienda (con bolas, vibración, centrífugo o de impacto) el tiempo puede llegar a alcanzar 72 h o una velocidad de agitación de 12000 rpm para que el pretratamiento sea óptimo (Licari et al, 2016).

Pirólisis: Es un pretratamiento que opera a altas temperaturas (> 300 °C) consiguiendo degradar la celulosa en H₂, CO y carbón residual. Una vez separado el carbón, la solución recuperada, principalmente compuesta por glucosa, puede ser fermentada a etanol. El rendimiento de la pirólisis depende de los llamados parámetros de proceso (temperatura, tiempo de residencia, tipo de reactor utilizado y tipo de catalizador) y de las propiedades físicas del material (tamaño de partícula, porosidad y componentes estructurales) (Canilha et al., 2012).

Si se trabaja a bajas temperaturas la descomposición es menor a no ser que se utilice un catalizador de cloruro de zinc, lo cual aumenta la conversión de celulosa en azúcares. La ventaja de trabajar a bajas temperaturas es que la aparición de productos volátiles es menor que cuando la temperatura supera los 300 °C (Sun & Cheng, 2002).

Microondas: Este pretratamiento es considerado como una alternativa a la pirólisis. Si bien la pirólisis usa la transferencia de calor superficial, las microondas operan con la interacción directa entre el objeto calentado y un campo electromagnético (Canilha et al., 2012). Este método puede ser

combinado con otros para que la eficacia global de liberación de azúcares aumente como el caso de la combinación de las microondas con la explosión de vapor. El inconveniente del proceso con microondas es la energía necesaria para crearlas, ya que los costes energéticos son elevados.

Este método tiene la posibilidad de trabajar a presión atmosférica o a alta presión entre 3 y 30 minutos. Para la presión atmosférica la temperatura de operación será como máximo 170 °C para tener un rendimiento óptimo. Para la segunda opción la temperatura oscila entre 150 y 250 °C. En ambos casos el factor determinante de la temperatura es el medio donde se encuentre la biomasa sumergida, ya que puede ser desde agua, pasando por mezclas glicol-agua, hasta ácido sulfúrico (Li et al., 2016).

b. Métodos físico-químicos

Explosión de vapor: Es un pretratamiento hidrotermal donde la biomasa está en contacto con vapor presurizado durante un periodo de tiempo comprendido entre unos pocos segundos y varios minutos, para después despresurizarlo rápidamente. Este pretratamiento combina la fuerza mecánica y los efectos químicos debido a la auto-hidrólisis de la hemicelulosa originando la distribución de la lignina y la mejora de accesibilidad a la celulosa (Alvira et al., 2010).

Es un pretratamiento que utiliza vapor saturado a una temperatura entre 160 y 260 °C y una presión entre 0.7 y 4.8 MPa. Este pretratamiento necesita menos energía pero genera inhibidores, destruye parcialmente el xilano y no logra la completa redistribución de la lignina (Sun & Cheng, 2002).

Explosión de fibra de amoníaco (AFEX): Este pretratamiento consiste en la explosión de vapor de agua con amoníaco. Es un tratamiento térmico alcalino que expone al material lignocelulósico a alta temperatura (70-100 °C) y presión (10-30 atm) durante un tiempo comprendido entre 5 y 30 minutos para mejorar significativamente la tasa de sacarificación de diversos sustratos (Guarnizo et al., 2009). El proceso AFEX típico opera a 90 °C, 30 minutos y 1-2 kg NH₃/kg de biomasa seca.

Para que el método sea efectivo los sustratos lignocelulósicos deben tener un bajo contenido en lignina ya que el amoníaco y la lignina reaccionan. Además en este pretratamiento no se producen inhibidores que afecten a las siguientes etapas del proceso y el amoníaco utilizado puede ser reciclado para un uso posterior. Para recuperarlo se necesita una temperatura superior a 200 °C (Sun & Cheng, 2002).

Explosión de CO₂: En este pretratamiento ocurre algo similar al método AFEX ya que está basado en que el CO₂ (en estado supercrítico) puede formar

ácido carbónico, incrementando el porcentaje de hidrolizado consecutivo. Este método tiene un rendimiento mayor que el de explosión de vapor y es más caro que el AFEX. Tiene la ventaja de que no genera inhibidores en el proceso y el CO₂ puede ser reutilizado (Sun & Cheng, 2002).

Para pretratar la biomasa lignocelulósica con CO₂ supercrítico se utiliza una temperatura entre 110 y 165 °C y una presión entre los 210 y 270 psi durante un tiempo de 10 hasta 60 minutos (Heon Kim & Hong, 2001).

Agua caliente: Este pretratamiento emplea agua caliente sin llegar a saturación para hidratar la celulosa contenida en la biomasa y eliminar una proporción considerable de hemicelulosa. Este método tiene la ventaja de que tiene un coste bajo debido a que no necesita catalizador, no hay problemas de corrosión y el equipo no tiene un coste elevado (Alvira et al., 2010).

Asimismo en este proceso el agua caliente se mantiene en contacto con la biomasa durante unos 15 minutos a una temperatura entre 200-230 °C. Durante este proceso el 40-60% de la biomasa es disuelta y la hemicelulosa es eliminada en su totalidad (Canilha et al., 2012).

c. Métodos químicos

Ozonólisis: El ozono es un potente oxidante el cual muestra una gran eficiencia en la deslignificación. La lignina eliminada incrementa la eficacia de la hidrólisis enzimática posterior. Es aplicable a diferentes residuos agrícolas como el bagazo de caña o la paja de trigo (Alvira et al., 2010). La ozonólisis es uno de los procesos más prometedores debido a que degrada a la lignina sin tener efectos significativos sobre la celulosa y la hemicelulosa (Sun & Cheng, 2002).

Como ventajas de este método es que prácticamente no se generan inhibidores, opera a temperatura y presión ambiente. El ozono se crea in-situ y se utiliza de forma directa, lo cual conlleva a no tener problemas de almacenamiento, reduce la polución debido a que el ozono residual se destruye al final del proceso, no hay fase líquida y no requiere aditivos químicos.

El problema del ozono es que es muy reactivo, es inflamable, corrosivo y tóxico. El sistema de ozonización necesita refrigeración debido a que se produce una reacción muy exotérmica. Los materiales a usar en el proceso deben ser especiales puesto que deben resistir la corrosión de este gas (cerámica, cristal o acero inoxidable). Además este proceso tiene un coste elevado.

Al trabajar a temperatura y presión ambiente hay otros parámetros que influyen en la ozonólisis como son el porcentaje de humedad en la biomasa, la

concentración de ozono y el tiempo de contacto. La humedad del material puede rondar desde el 30 al 95%, la concentración de ozono puede variar entre 0.6 al 6 %w/w y el tiempo de contacto puede ser de unos pocos minutos a varias horas según la cantidad biomasa que se trate (Travaini et al., 2016).

Hidrólisis ácida: Este pretratamiento utiliza ácidos como el sulfúrico o el clorhídrico concentrados que hidrolizan la celulosa de forma relevante. El problema es que estos ácidos son corrosivos, tóxicos y peligrosos, por lo que las condiciones de trabajo son muy estrictas y es necesario que los reactores sean resistentes a los ácidos. Una vez terminado el proceso, para que éste sea económicamente viable el ácido se ha de recuperar para un uso posterior (Sun & Cheng, 2002). Este proceso tiene la desventaja de formar inhibidores para las posteriores etapas.

Las condiciones del proceso utilizan temperaturas entre 120 y 180 °C con un tiempo de residencia de 15 a 90 minutos. Ambos parámetros son inversamente proporcionales, es decir, si se trabaja con una temperatura baja el tiempo de residencia debe ser largo (ej. 120 °C y 90 min) y, al contrario, si la temperatura es alta, el tiempo debe ser corto (ej. 180 °C y 15 min) (Alvira et al., 2010).

Hidrólisis alcalina: Este pretratamiento es un proceso deslignificante, en el cual una importante fracción de hemicelulosa es disuelta. Las bases más usadas son NaOH, Ca(OH)₂, KOH y el NH₄OH. Este método se basa en la saponificación de los enlaces de éster intermoleculares entre el xilano hemicelulósico y la lignina u otra hemicelulosa. Si se compara con la hidrólisis ácida, la hidrólisis alcalina produce una menor degradación de azúcares y la base se puede recuperar en su mayor parte (Canilha et al., 2012).

La hidrólisis alcalina utiliza temperaturas menores a las de hidrólisis ácida en el intervalo de 50 a 120 °C, a presión atmosférica y durante un tiempo comprendido entre unos pocos minutos y varios días. El bagazo de caña se ha tratado en condiciones ambientales de presión y temperatura durante 192 horas y a 120 °C en 1 hora (Mosier et al., 2005).

Proceso con disolventes orgánicos (organosolv): Este pretratamiento consiste en la utilización de disolventes orgánicos como el metanol y el etanol así como ácidos inorgánicos como el ácido sulfúrico y el clorhídrico los cuales actúan como catalizadores en la reacción de separación de los enlaces lignina-lignina y carbohidratos-lignina (Sun & Cheng, 2002). Una vez producida la separación el acceso de las enzimas es más factible y la fermentación de azúcares tiene una mayor eficacia. Los solventes y catalizadores se han de recuperar una vez producido el pretratamiento ya que si no inhiben las posteriores etapas de fermentación (Canilha et al., 2012).

En este método la temperatura de operación se encuentra entre los 140 y 200 °C durante un tiempo de 30-60 minutos (Mesa et al., 2011). Ciertos ácidos orgánicos como el ácido oxálico o el acetilsalicílico pueden ser utilizados como catalizadores en el proceso organosolv, pero a partir de los 185 °C no es necesario para que la deslignificación se produzca correctamente (Sun & Cheng, 2002).

Oxidación húmeda: Este pretratamiento ocurre en presencia de oxígeno o aire enriquecido con un catalizador, posiblemente carbonato sódico. Este método obtiene altos rendimientos al convertir la biomasa lignocelulósica en monosacáridos con subproductos en baja proporción como furanos o aldehídos fenólicos. El problema de este método es que es muy caro aunque si se combinara con condiciones alcalinas de reacción es posible conseguir azúcares sin generar furanos u otros compuestos que inhibidan las fermentaciones siguientes (Canilha et al., 2012).

Los sistemas de reacción operan a bajas temperaturas y con tiempos de residencia cortos ya que duran entre 10 y 15 minutos. Se suele operar a una temperatura de 170 a 200 °C y una presión entre 10 y 12 bar. La temperatura de entrada del oxígeno es superior a 170 °C para reducir la demanda energética que necesita este proceso exotérmico (Alvira et al., 2010).

d. Métodos biológicos

Los pretratamientos biológicos son la alternativa a los pretratamientos químicos para alterar la estructura del material lignocelulósico. Este método satisface la degradación de la hemicelulosa y de la lignina empleando las enzimas adecuadas para favorecer la hidrólisis y fermentación posterior (Canilha et al., 2012).

Los microorganismos utilizados en el método biológico son los hongos pardos y blancos. Los pardos atacan principalmente a la celulosa, mientras que los blancos atacan tanto a la celulosa como a la lignina. La degradación de la lignina con el hongo blanco es el pretratamiento biológico más efectivo ya que se utilizan tanto las enzimas que degradan la propia lignina así como las peroxidasas o las lactasas (Alvira et al., 2010). Algunos de los hongos utilizados para pretratar el bagazo de caña han sido *Phanerochaete chrysosporium*, *Ceriporiopsis subvermispota* y *P. chrysosporium* (Ramos et al., 2004), aunque también se ha tratado con hongos termorresistentes y termotolerantes como la *Penicillium* y *Aspergillus* (Boonyuen et al., 2014).

Los métodos biológicos son procesos simples, que no necesitan un aporte de energía excesivo, no hay aditivos químicos y no genera inhibidores en la fermentación. Aun así, el tiempo de residencia aumenta si la eficacia del proceso es alta y se produce una gran pérdida de carbohidratos. Para que el

método biológico sea viable económicamente es necesario combinarlo con otros pretratamientos (Wan & Li, 2012).

Respecto a las condiciones de operación señalar que la temperatura de incubación para que los hongos trabajen de forma óptima se encuentra entre los 25 y los 40 °C según el tipo de microorganismo. El tiempo de incubación también depende del hongo pudiendo durar varios días. Además este tipo de pretratamiento es aerobio ya que la deslignificación es un proceso oxidativo. Y por último el medio de incubación es ligeramente ácido ya que el rango de pH óptimo se encuentra entre 4.0 y 5.0 (Sindhu et al., 2016).

En la **Tabla 9** se muestra un resumen de todos los métodos expuestos con sus ventajas, desventajas y condiciones de operación óptimas.

Método	Ventajas	Desventajas	Condiciones de operación
Trituración	-No necesita aditivos químicos -No se forman inhibidores	-Necesidad energética grande -Coste elevado -Tiempo largo	P y T ambiente
Pirólisis	-Bajas T con catalizador menos inhibidores	-Altas T sin catalizador	T entre el ambiente y más de 300 °C
Microondas	-Buena transferencia de calor -Puede combinarse con otros métodos	-Necesidad energética grande Gran coste	P ambiente y a alta 150-250 °C 3-30 minutos
Explosión de vapor	-Necesidad energética baja -Parcial solubilización de la hemicelulosa	-Destrucción parcial de la lignina -Se forman inhibidores	0.7-4.8 MPa 160-260 °C De pocos segundos a varios minutos
AFEX	-No se forman inhibidores -Reutilización del amoníaco	-Bueno con poca lignina	150-400 psi 70-100 °C 5-30 minutos
Explosión de CO₂	-No se forman inhibidores	-Elevada presión	3100-4000 psi 110-165 °C 10-60 minutos
Agua caliente	-Coste bajo -No hay corrosión		P ambiente 200-230 °C ~15 minutos

Método	Ventajas	Desventajas	Condiciones de operación
Ozonólisis	-Mínima generación de inhibidores -No problemas de almacenamiento del ozono -No necesita aditivos químicos -Reduce el contenido de lignina	-Necesario sistema de refrigeración -Equipos resistentes a la corrosión -Elevado coste	P y T ambiente Tiempo de pocos minutos a varias horas 30-95% humedad de la biomasa 0.6-6% concentración de ozono
Hidrólisis ácida	-Recuperación del ácido -Eficacia alta de glucosa	-Recuperación cara -Formación inhibidores	P ambiente 120-180 °C 15-90 minutos
Hidrólisis alcalina	-Base recuperable -Degradación de azúcares baja	-Coste elevado	P ambiente 50-120 °C De pocos minutos a varios días
Proceso organosolvente	-No se generan inhibidores -Hidrólisis de la lignina y la hemicelulosa	-Gran coste -Drenaje y reciclaje de los solventes -Equipos resistentes a la corrosión	P ambiente 140-200 °C 30-60 minutos
Oxidación húmeda	-Buena eliminación de la lignina -Ínfima generación de inhibidores -Demanda de energía mínima	-Alto coste del oxígeno y el catalizador	10-12 bar 170-200 °C 10-15 minutos
Método biológico	-Degrada la lignina y la hemicelulosa -Demanda de energía mínima -No hay aditivos químicos -No hay inhibidores	-Elevados tiempos de residencia -Viable si se combina con otros métodos	P ambiente 25-40°C

Tabla 9. Resumen de los diferentes pretratamientos de la biomasa.

1.4.2. Hidrólisis enzimática

El objetivo de esta etapa es convertir celulosa y hemicelulosa en azúcares fermentables con enzimas. La hidrólisis enzimática es el método más favorable para obtener azúcares fermentables debido a que se realiza en condiciones de reacción suaves (pH entre 4.8 y 5 y la temperatura menor de 50 °C) (Canilha et al., 2012).

Los principales factores que influyen en la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa pueden dividirse en dos grupos: las enzimas y el sustrato, los cuales interactúan durante el proceso de hidrolizado. La composición de la fracción líquida y de la sólida son el resultado del pretratamiento por lo que pueden variar mucho en función de lo que se haya realizado. Dicha composición tendrá una gran influencia en las necesidades de la hidrólisis enzimática así como en las siguientes etapas del proceso (Alvira et al., 2010).

La hidrólisis enzimática de la celulosa necesita tres clases de celulasas (enzimas celulolíticas): (1) endo- β -1-4-glucanasa: Ataca a las regiones amorfas de la fibra celulósica. Ejemplo: EG, E.C. 3.2.1.4. (2) Celobiohidrolasa o exoglucanasa: Degradan la molécula y eliminan la celobiosa del final de las cadenas de azúcares. Ejemplo: CBH, E.C. 3.2.1.91. (3) β -glucosidasa: Hidrolizan la celobiosa para formar glucosas Ejemplo: E.C. 3.2.1.21. Para hidrolizar la hemicelulosa se necesitan enzimas del tipo xilanasas, b-xilosidasas, glucuronidasa, acetilesterasa, galactomanasa y glucomananasa (Sun & Cheng, 2002).

El sustrato está directamente conectado con el pretratamiento empleado. Según Alvira et al., (2010) alguno de los factores a tener en cuenta referidos al sustrato a hidrolizar son:

- La cristalinidad de la celulosa. Conforme menor sea la estructura cristalina de la celulosa mejor es el hidrolizado.
- El grado de polimerización de la celulosa. Al igual que la cristalinidad, cuanto menor sea el polímero de celulosa más azúcares se pueden obtener.
- Área superficial. El objetivo del pretratamiento es aumentar dicha área para que la hidrólisis sea favorable.
- Contenido y distribución de la lignina. La cantidad de lignina en el sustrato tiene que ser el mínimo para que las enzimas actúen con el máximo rendimiento en el hidrolizado.
- Contenido de hemicelulosa. Al degradar hemicelulosa el tamaño de poro del sustrato aumenta y, por tanto, se incrementa la accesibilidad y la probabilidad de que la celulosa pueda ser hidrolizada.

- Tamaño de partícula. Si se quiere un área superficial máxima, el tamaño de partícula debe ser el menor posible.
- Porosidad. Si el sustrato es muy poroso da la oportunidad de un buen hidrolizado ya que existe un mejor acceso de la enzima al sustrato.

Capítulo 2

OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN

El **objetivo global** de este trabajo es el *análisis del pretratamiento de bagazo de caña con ozono*. Para alcanzar este objetivo global se han establecido **dos objetivos parciales**, siendo éstos:

1. **Optimizar la ozonolisis** del bagazo a escala laboratorio mediante una metodología de diseño de experimentos. Se seleccionaron como variables de operación el tiempo de tratamiento, el porcentaje de humedad del bagazo y el flujo de ozono, y como variables de respuesta el contenido de lignina ácida insoluble (LAI) y lignina ácida soluble (LAS), la cantidad de azúcares fermentables tras el pretratamiento y la liberación de azúcares junto con la generación de inhibidores en la hidrólisis enzimática.
2. **Realizar**, en base a los datos a escala laboratorio, **el diseño** de una instalación **a escala piloto** capaz de tratar 10 kg/h de bagazo de caña, por lo que se va a dimensionar el reactor, seleccionar los equipos comerciales de generación y destrucción de ozono, realizar un análisis de costes económicos y estudiar la seguridad de la planta piloto de ozonización.

Este estudio surge de una colaboración con el *Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología del Estado de Jalisco (CIATEJ)* ubicado en la ciudad de Guadalajara en Jalisco, México. Este centro estaba interesado en analizar cómo varía el porcentaje de los azúcares fermentables del bagazo de caña cuando se somete a un pretratamiento con ozono. Parte de esta investigación se realizó dentro del GIR de Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos de la Universidad de Valladolid donde se optimizó la ozonización del bagazo de caña.

Capítulo 3

SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS

3.1. TIPOS DE REACTORES DE OZONOLISIS

Como se ha visto, la ozonólisis consiste en poner en contacto la biomasa lignocelulósica con ozono para que los enlaces estructurales se rompan y, de esta manera, la celulosa sea más accesible a las enzimas en la siguiente etapa. La eficacia de la reacción se ve afectado por diversos factores, siendo estos el diseño del reactor, la humedad del sólido, el tamaño de partícula, el pH de la biomasa, la concentración de ozono a la entrada del reactor y el tiempo de reacción (Travaini et al., 2016).

Dentro de este grupo de factores el más importante posiblemente sea el tipo de reactor a utilizar, puesto que éste va a marcar la cinética de la reacción y la transferencia de materia entre la fase gas (el ozono) y la fase sólida (la biomasa).

Los reactores agitados se asemejan a un modelo ideal de mezcla perfecta en los que la concentración de ozono dentro del reactor es igual a la concentración a la salida del mismo. El reactor de lecho fijo, por el contrario, se asemeja a un modelo ideal de flujo pistón donde la concentración de ozono va disminuyendo conforme avanza dentro del reactor. Según la necesidad o innovación en la ozonización de biomasa se ha trabajado con diversos tipos de reactores como son el reactor de mezcla perfecta, el reactor de lecho fijo, el reactor rotatorio y el reactor de burbujeo (Travaini et al., 2016).

Reactor de mezcla perfecta. Este tipo de reactor es un tanque (**Figura 8c**) que opera por cargas o lotes, es decir, el flujo de gas que contiene un porcentaje de O_3 , entraría de forma continua al reactor y, sin embargo, la biomasa habría que cargarla cada cierto tiempo (Catalano et al., 2014).

Vidal & Molinier (1988) estudiaron la ozonización en este tipo de reactores. La mezcla perfecta se consiguió con un agitador de paletas girando a una velocidad de 880 rpm. La conclusión que se obtuvo es que la concentración de ozono a la salida aumenta de forma logarítmica ya que a lo largo del tiempo se solubiliza menos ozono. De forma inversa el pH disminuye debido a la formación de ácidos orgánicos como productos de la reacción. Un problema de estos reactores es que necesitan una cantidad de agua considerable en comparación con los sólidos que entrar al reactor haciendo, a su vez, que el aprovechamiento del ozono sea menor.

Reactor de lecho fijo. Este equipo es una columna que sigue un modelo de flujo pistón en la que se carga la biomasa y se alimenta un flujo gaseoso que contiene ozono (**Figura 8d**). Es importante tener en cuenta que los sólidos no deben estar empaquetados sino que deben estar distribuidos de forma natural,

debido a que de lo contrario el gas podría no atravesar los intersticios existentes entre la biomasa y el contacto sería peor (Eigenberger, 1992).

Este es el reactor más común en la ozonólisis debido a su sencillez como se puede ver en diversos estudios (Bellido et al., 2013, García-Cubero et al., 2009 y García-Cubero et al., 2012). García-Cubero et al., (2009) concluyó que para la paja de trigo las condiciones óptimas para la ozonización era una humedad del material del 40%w/w, un flujo de aire de 60 L/h con un 2.7%w/w de ozono durante 2.5 h y un consumo de ozono de 0.1 g O₃/g materia seca (MS).

Para el caso del bagazo de caña, Travaini et al., (2013) utilizó un reactor de lecho fijo y determinó como condiciones óptimas una humedad del 80%w/w, un flujo de aire de 60 L/h con un 3.44%w/w de ozono durante 1 hora y un consumo de ozono de 0.12 g O₃/g MS.

Reactor rotatorio. Este sistema se basa en un depósito cilíndrico en disposición horizontal o ligeramente inclinada que gira en torno a su eje moviendo la biomasa mientras que es atravesado por un flujo de ozono (**Figura 8a**). Los sólidos se homogenizan con dicha rotación por lo que toda la biomasa está en contacto con el gas (Kunii & Chisaki, 2008). Debido a la inclinación y al movimiento del reactor es posible trabajar en continuo tanto con el gas como con la biomasa (Karali et. al., 2016).

Este tipo de reactor se ha aplicado en el pretratamiento de hidrólisis alcalina del bagazo de caña. Para que el reactor trabajara de manera óptima y el pretratamiento fuera efectivo se operó a una velocidad de hasta 15 rpm (Lin et al., 2013).

Reactor de burbujeo: Este tipo se basa en una columna con un distribuidor de gas en el fondo (**Figura 8b**). El gas sigue un modelo ideal de flujo pistón debido a que conforme avanza el flujo de ozono, éste reacciona con la biomasa disminuyendo su concentración a lo largo de la columna. Este reactor puede operar como un lecho fijo o un lecho fluidizado, dependiendo de la velocidad a la que entre la corriente gaseosa que aporta el ozono por la parte baja de la columna (Kantarci et al., 2005).

El problema de estos reactores es que para que se tenga un buen resultado necesita que la biomasa esté suspendida en agua. Cesaro & Belgiorno (2013) trabajaron con este tipo de reactor y con una relación sólido-agua de 1-3. Se comprobó que si la demanda de ozono era mayor a 0.7 g O₃ / g sólidos totales (ST) se producía un decrecimiento de la utilización de ozono en la reacción con el material orgánico de las aguas residuales.

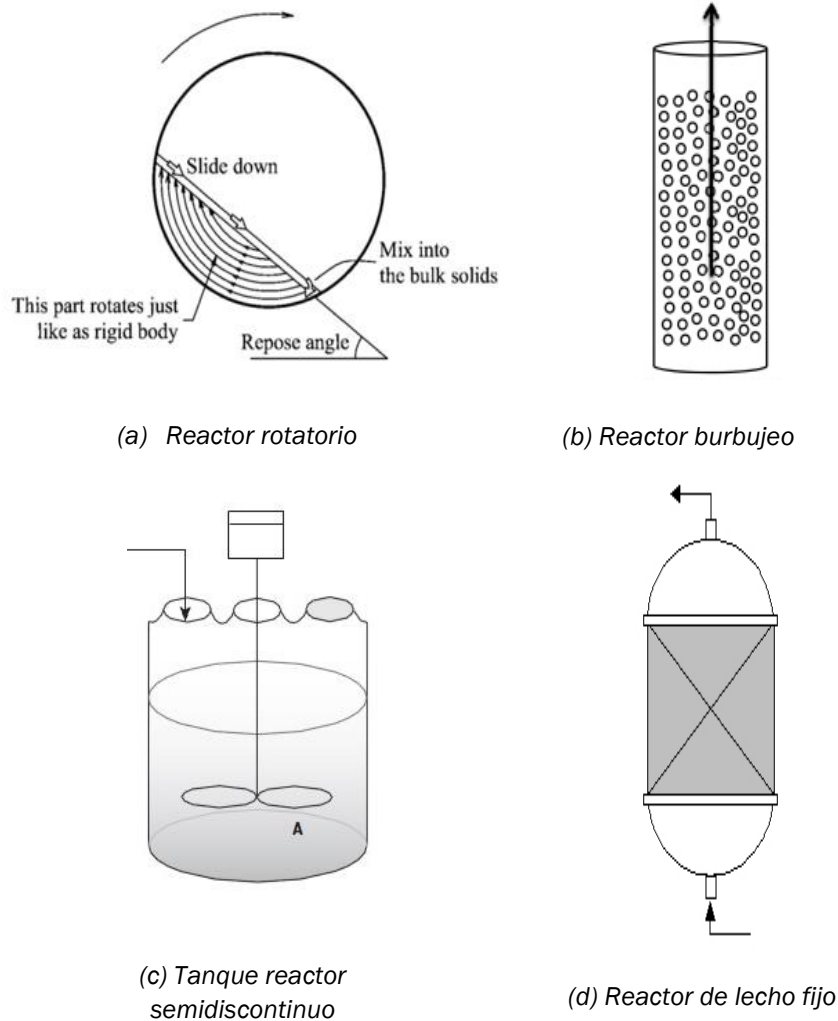


Figura 8. Configuración de los reactores usados en la ozonólisis.

3.1.1. Elección del reactor

En vista de los reactores expuestos en este apartado se elige, para el estudio de optimización, operar en un **REACTOR DE LECHO FIJO** debido a su sencillez y a que no necesita una cantidad de agua mayor que la cantidad de sólidos.

Esta elección se debe también a que los datos experimentales recogidos en el apartado **OZONOLISIS A ESCALA LABORATORIO** son para un reactor de lecho fijo y permiten un cambio de escala con mayor garantía ya que la carga de sólidos, la geometría del reactor y la forma de operación son similares y, por tanto, los resultados obtenidos serán más fiables.

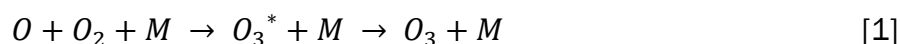
3.2. SISTEMAS DE OPERACIÓN DE O₂/AIRE

Para producir el ozono se necesita oxígeno, el cual se puede introducir a la planta de forma pura o junto con el nitrógeno en la proporción 21-79% (aire). La elección del gas de alimentación es determinante para el coste de la planta de ozono. Si se selecciona aire como mucho puede obtener un 3%w/w de O₃, sin embargo si se trabaja con oxígeno puro la concentración de ozono que se puede obtener está en torno al 16%w/w. (Baratharaj, 2008).

3.2.1. Las reacciones de formación del ozono

Estas reacciones fueron estudiadas por Kogelschatz et al., (1988) para realizar una comparación de los compuestos formados en cada proceso para tenerlas en cuenta a la hora de elegir el sistema de operación.

a. Reacciones a partir de oxígeno puro



M es un elemento que interviene en las colisiones de los compuestos y puede ser tanto oxígeno como ozono. O₃^{*} es un estado de transición formado en esta primera etapa del proceso.



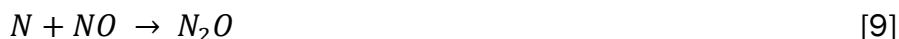
Se comprobó que cuando mayor era la relación entre O/O₂ menor era la conversión y la relación O₃/O. El óptimo de operación es de O/O₂ = 10⁻³.

b. Reacciones a partir de aire seco

La generación de ozono a partir de aire es más complicado que a partir de oxígeno puro debido que se forman NO_x. En este caso a las cinéticas vistas para el oxígeno hay que sumarle las cinéticas del nitrógeno, además de que el nitrógeno puede ser el elemento M en la primera etapa del proceso.

Las reacciones del nitrógeno son las siguientes:





En presencia de oxígeno y ozono el NO se oxida a NO₂ y NO₃ hasta llegar a N₂O₅.

3.2.2. Sistemas de alimentación

En este apartado se va a exponer la comparación de los equipos que se necesitan para cada tipo de gas.

a. Sistema de oxígeno

Si se utiliza oxígeno puro como gas de alimentación hay que tener en cuenta de que el oxígeno es más caro que el aire por lo que ha de ser recirculado para que el sistema sea viable. Usar gas oxígeno significa un ozonizador más pequeño y una cantidad de ozono generada es mayor. Sin embargo el bajo coste del sistema de ozonización puede compensar el coste del suministro de oxígeno.

Los concentradores de oxígeno usan aire comprimido a una presión de 25 a 90 psi, dependiendo del tamaño de la planta. Alrededor del 9% del aire es recuperable en forma de aire enriquecido en oxígeno, el cual se junta con el nitrógeno y es expulsado a la atmósfera.

Estos equipos necesitan un mantenimiento pequeño y la concentración de gas a la salida suele ser en torno al 93% de oxígeno, 3.1% de nitrógeno, 3.8% de argón y 0.1% de otros gases (Hamil, 2011).

Según Baratharaj (2008) cuando se usa oxígeno como alimentación hay que fijar la concentración de ozono a obtener ya que ronda entre el 6 y el 14%. Por lo tanto hay que tener en cuenta los siguientes factores:

- El uso que se le va a dar al sistema.
- Los costes energéticos. Si se tiene una concentración de oxígeno alta se necesita una gran cantidad energía siendo la cantidad de oxígeno demandada menor. Al contrario de si se tiene una menor concentración de oxígeno, la cual requerirá menos energía pero una necesidad de oxígeno mayor.

b. Sistema de aire seco

Existen 3 tipos de sistemas de aire seco: Los desecadores de aire, los absorbedores a presión y los absorbedores térmicos. En los tres el aire de salida es de 21% de oxígeno, 78% de nitrógeno y 1% de otros gases. El aire de entrada esta comprimido en torno a los 100 psi y se recupera en torno al 70%

del aire para la ozonización. Los equipos de aire seco necesitan un mantenimiento frecuente debido a las sustancias existentes en el aire (Hamil, 2011).

Cuando se usa aire seco como alimentación los costes de la aplicación determinan:

- El coste de inmovilizado del compresor, secaderos y filtros para el aire.
- Costes de operación y mantenimiento de compresores y secaderos.

Cuando se utiliza aire hay que saber que el tamaño de los ozonizadores puede ser muy grande. Debido a que el volumen del gas está involucrado en diversas aplicaciones como el sistema de inyección, los difusores del gas y las bombas de impulsión se ha de dimensionar todo de forma adecuada, lo cual afectará al coste total de la planta.

La tecnología de generación de ozono determinará el volumen de aire requerido para una producción de ozono determinada. Un buen ozonizador requerirá un flujo de aire menor para producir una concentración fija de ozono, lo cual deriva a una disminución de los costes (Baratharaj, 2008).

	Ventajas	Desventajas
Aire seco	-Tiene equipos comunes como compresores, desecadores, filtros. -Tecnología depurada -Para sistemas pequeños y grandes	-Más energía por volumen de O ₃ producido -Gas caro en comparación con el equipo utilizado -Concentración de ozono máxima 3-4% en peso
Oxígeno	-Gran concentración de ozono (8 -16%w/w) -Duplica la cantidad de ozono respecto al aire para el mismo equipo -Para sistemas pequeños y grandes	-Condiciones de seguridad grandes -Necesaria la utilización de materiales resistentes al oxígeno. -Recirculación del gas

Tabla 10. Ventajas y desventajas de cada tipo de gas de alimentación. Adaptación de Booski, (2012).

3.2.3. Elección del sistema de operación

Analizando las ventajas y desventajas de cada tipo de gas de alimentación expuestas en la **Tabla 10** se elige trabajar con **AIRE SECO** debido su sencillez en la operación puesto que no necesita una recirculación del gas y la concentración de ozono necesaria es menor que el 4 %w/w. Si se analiza el

coste y la seguridad de la planta, la operación es más barata y segura si se utiliza aire.

Por otro lado, los datos experimentales recogidos en el apartado *Capítulo 4*

se han obtenido cuando la operación se ha realizado con aire seco por lo que a la hora del escalado de planta los datos obtenidos son más fiables.

3.3. SISTEMA DE GENERACIÓN DE O₃

La configuración del generador de ozono puede ser determinante para el éxito del proceso. Una buena solución debe ser complementada por un buen equipo. El ozono puede producirse a través de diferentes tecnologías siendo los tres más utilizados los expuestos a continuación:

- a. El generador de ozono a través de luz ultravioleta (UV).
- b. El generador de ozono a través de una descarga de corona.
- c. El generador de ozono a través del plasma frío.

3.3.1. Generador de ozono a través de luz ultravioleta

La gran mayoría de estos equipos usan una longitud de onda de 254 nm, aunque algunos usan 218 nm. Estas longitudes de onda no están dentro del rango donde se consigue la máxima concentración de ozono estando ésta entre los 260 y 265 nm. El porcentaje en peso de ozono que se consigue con este generador está entre el 0.001% y 0.1%, es decir, crea trazas de ozono en comparación con los generadores de descarga de corona que pueden llegar a alcanzar entre 1 y 16% de ozono en peso.

El ozono generado por este sistema se descompone inmediatamente por la radiación UV en radicales libres del tipo hidroxilo, siendo éstos altamente oxidantes en presencia de agua. El problema de estos radicales es que su vida útil es de 22 microsegundos frente a los 22 minutos en los que el ozono existe (Baratharaj, 2008).

Este tipo de ozonizadores sirve únicamente para la limpieza debido a que en la longitud de onda a la que trabaja sólo reacciona con el oxígeno.

El método se basa en la excitación UV de las especies que existen en una superficie sucia y en la conversión de oxígeno molecular en ozono y oxígeno atómico. Estos oxidantes se descomponen en los compuestos volátiles H₂O, CO, CO₂, N₂ los cuales se desorben de la superficie ahora limpia y los contaminantes inorgánicos tratados se pueden eliminar fácilmente al lavar la superficie con agua ultrapura. Este proceso puede realizarse a temperatura normal y presión atmosférica con bajos costes de capital y de operación. Además es un método que no perjudica al medio ambiente porque no usa

disolventes tóxicos o productos químicos peligrosos que requieren gestión de residuos (Kohli, 2015).

En la **Figura 9** se muestra como es por dentro el equipo que obtiene ozono con luz ultravioleta.

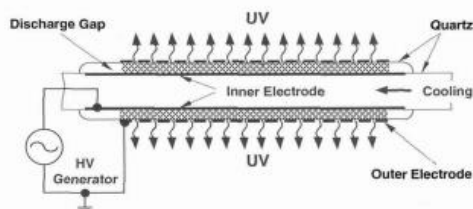


Figura 9. Generador de ozono por luz ultravioleta (Kogelschatz et al., 1997).

3.3.2. Generador de ozono a través de una descarga de corona

El nombre de “descarga de corona” (DC) surge del hecho de la aparición de un arco iluminado a través del alambre que opera como cátodo (ánodo) si la corona es negativa (positiva) el cual es donde se aplica el alto voltaje. La descarga se produce a presión ambiente.

De forma general los iones positivos son acelerados en el cable causando una emisión de electrones secundaria, los cuales se aceleran en el gas que atraviesa el generador. Lo interesante de la corona es que no esté en equilibrio por lo que se trabaja con pulsos de energía. De esta manera se consigue una ionización del oxígeno y una generación de ozono adecuada (Bogaerts et al., 2002).

Existen dos configuraciones para la descarga de corona, de las cuales una se realiza a través de platos y la otra se efectúa a través de tubos.

a. Generador tipo plato

Este generador fue diseñado por los rusos pero actualmente está desfasado debido a que ha sido superado por su análogo de tubos. Esto se debe a que los platos están soldados unos a otros y durante la generación del ozono las altas temperaturas alcanzadas en el material lo llevaban a su punto crítico llegando a romper las soldaduras.

Estos generadores de ozono hacen pasar el aire entre 2 o más platos paralelos con cargas positivas y negativas alternativamente. La corona entre los platos donde se generará el ozono. Cuando el equipo utiliza aire como fuente de alimentación éste debe ser pretratado de manera adecuada. El aire tiene que tener una temperatura de 60 °C menor al punto de rocío para prevenir la formación de óxidos de nitrógeno vistos en las reacciones [6], [7], [8] y [9]. A

escala de laboratorio esto no es un problema, pero a nivel de planta piloto e industrial a largo plazo puede llegar a ser un aspecto a considerar.

A largo plazo la humedad del aire alimentado puede ser problemática debido a que puede disolver los gases y formar los ácidos de nitrógeno los cuales atacan a los materiales que forman el generador. Para resolver estos problemas la alimentación puede ser de oxígeno puro. Por tanto aunque se utilice una u otra alimentación este equipo puede convertirse en un método caro (Baratharaj, 2008).

En la **Figura 10** se muestra como es un generador de descarga con 2 platos paralelos entre sí.

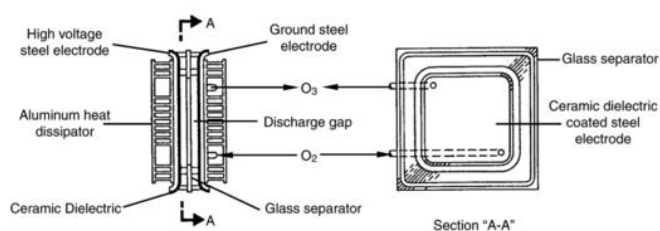


Figura 10. Esquema del ozonizador de descarga de corona tipo plato (Wang et al., 2007).

b. Generador tipo tubo

Este equipo es el más utilizado en laboratorios e industria. Consiste en un dieléctrico de cristal en combinación con acero inoxidable o cerámica. El gas de alimentación pasa por una zona entre el dieléctrico y una alta tensión aplicada. La ionización del oxígeno toma lugar en esa zona formándose a su vez ozono.

La cantidad de ozono formado con esta tecnología depende del voltaje de alta tensión aplicado. El ozono puede ser formado con una concentración de entre 6 y 16% con este tipo de generador. Para aplicaciones a largo plazo este ozonizador es el más económico ya que ahorra un 40% en comparación con el otro tipo de equipo de descarga de corona (Baratharaj, 2008).

En la **Figura 11** se puede ver la disposición de este tipo de generador de ozono.

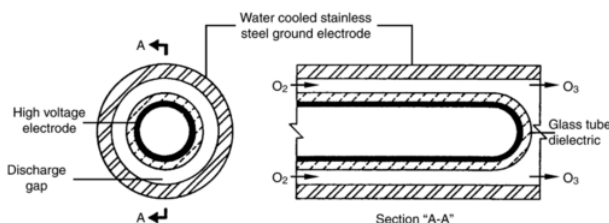


Figura 11. Esquema del ozonizador de descarga por corona tipo tubo (Wang et al., 2007).

3.3.3. Generador de ozono a través del plasma frío

Este generador trabaja a presión ambiente (0.1-1 atm), con corriente alterna de entre 1 y 100 kV, una frecuencia desde unos pocos Hz hasta varios MHz y el dieléctrico se encuentra entre los electrodos teniendo 1 mm de espesor. De forma general este equipo consiste en la microdescarga de filamentos durante nanosegundos.

Existen dos configuraciones básicas de generadores con plasma frío: la descarga de volumen (VD) y la descarga de superficie (SD).

La descarga de volumen (Figura 12a) consiste en dos platos paralelos donde la microdescarga tiene lugar en los delgados canales a lo largo de toda la abertura y dichos canales están distribuidos de forma aleatoria por todo el dieléctrico. El número de microdescargas por periodo es proporcional a la amplitud del voltaje aplicado.

La descarga de superficie (Figura 12b) consiste en un número de electrodos en la superficie del dieléctrico y un contra electrodo en el reverso del mismo. En este caso definir la apertura de descarga no es tan fácil como en el caso anterior. Las denominadas microdescargas son, en este caso, descargas individuales que ocurren en una fina capa de la superficie del dieléctrico y puede ser considerada homogénea hasta cierto punto ya que un incremento del voltaje aumenta el área de descarga (Bogaerts et al., 2002).

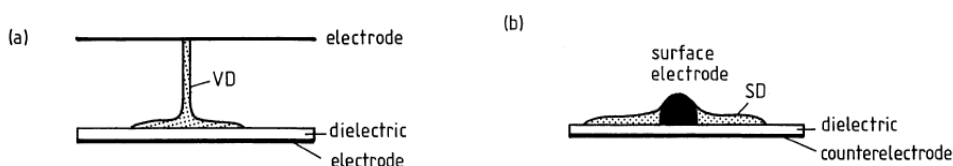


Figura 12. Representación esquemática del ozonizador de plasma frío con 2 configuraciones diferentes. (a) Descarga de volumen. (b) Descarga de superficie (Bogaerts et al., 2002).

3.3.4. Comparación de equipos

a. Tipo tubo vs tipo plato vs plasma frío

A continuación se muestra en la **Tabla 11** la comparación de variables de operación de los equipos de descarga de corona tipo tubo y tipo plato junto con el equipo de plasma frío.

	Tubo	Plato	Plasma
Alimentación	Aire / oxígeno	Aire / oxígeno	Aire/ Oxígeno
Tipo de enfriamiento	Agua	Aire	Agua
Presión de operación (bar)	3 - 15	1 - 12	1 - 3

	Tubo	Plato	Plasma
Anchura de la descarga (cm)	0.25	0.13	0.02 – 0.50
Voltaje aplicado (kV)	15 - 19	8 - 10	3 - 20
Frecuencia (Hz)	60	2000	50 - 10000
Espesor del dieléctrico (cm)	0.25	0.05	0.05 – 0.20

Tabla 11. Comparación de los equipos de descarga de corona. Adaptación de Wang et al., (2007) y Eliasson & Kogelschatz, (1991).

b. Ventajas y desventajas de los diferentes equipos

La **Tabla 12** muestra las ventajas y las desventajas de cada equipo generador de ozono visto en este apartado.

	Ventajas	Desventajas
Ozono UV	-Fácil limpieza -No produce NO _x -No le afecta la humedad del aire	-Baja concentración de ozono producida -Tiempo de residencia alto -Difícil uso comercial -Cambio continuo de la lámpara UV -Costes altos de operación
Ozono DC	-Rápida y alta producción de ozono -Alta eficacia -Poco consumo de energía -Equipo pequeño -Alta vida útil -No es necesaria limpieza rutinaria	-La humedad afecta al ozono -Necesario deshumidificador -Produce NO _x
Ozono Plasma	-Tratamiento en superficies grandes -Fácil mantenimiento -Tiempo de residencia bajo	-Problemas de estabilidad -Deposición de residuos en el electrodo -Produce NO _x

Tabla 12. Comparación de los diferentes tipos de ozono. Adaptación de Strickland, (2007) y Tendero et al., (2006).

3.3.5. Elección del sistema de generación de ozono

El sistema de generación de ozono elegido es el de **DESCARGA DE CORONA TIPO TUBO** debido a que es el más utilizado debido a que produce ozono de forma rápida y en la cantidad necesaria a la vez que consume menos energía que el resto de los generadores. Además no es necesario limpiarlo todos los días y tiene una vida útil larga.

Por otro lado los datos experimentales de generación de ozono recogidos en el apartado *Capítulo 4*

se realizaron con este tipo de aparato, lo cual proporciona que el escalado de planta del sistema se ajuste más a la realidad.

3.4. SISTEMA DE DESTRUCCIÓN DE O₃

El ozono es un gas muy reactivo y oxidante que a altas concentraciones en el aire es tóxico para los seres humanos. Es un gas pesado que ha de ser tratado de manera adecuada una vez finalizado el proceso debido al porcentaje de ozono presente en el aire.

Según Barlow, (1994) los destructores de ozono más comunes son:

- a. Destructor térmico
- b. Destructor termo-catalítico
- c. Adsorción y reacción con GAC

3.4.1. Destructor térmico

Este equipo se basa en la descomposición del ozono incrementando la temperatura. A temperatura ambiente la vida media del ozono en el aire se encuentra entre las 20 y 100 horas. A 100 °C el tiempo se reduce a un rango de entre 11 y 100 minutos. Si la temperatura se aumenta hasta los 250 °C, la vida media del ozono está entre los 0.04 y 0.4 segundos. Este destructor de ozono calienta el gas a una temperatura entre los 300 y 350 °C durante unos 5 segundos para asegurar que todo el ozono se descompone.

Para grandes instalaciones la salida de gases se encuentra a elevadas temperaturas por lo que para que esos gases puedan llegar a la atmósfera se ha de recuperar el calor en los intercambiadores dispuestos a la salida del destructor. Por otro lado para instalaciones pequeñas y medianas basta con pasar el gas con el ozono por un calentamiento eléctrico para descomponerlo.

En algunos casos el spray de agua previene que entren espumas al intercambiador o que se formen en los elementos calentados por los gases. El antivaho de acero inoxidable puede hacer que se recupere la máxima cantidad de agua. De forma habitual el gas de salida se extrae a través de un ventilador, por lo que se deduce que éste opera a una presión ligeramente menor a la ambiente (Barlow, 1994).

3.4.2. Destructor termo-catalítico

El uso de catalizadores para la destrucción del ozono ha sido desarrollado en los últimos años. El catalizador puede ser de metales, óxidos metálicos,

hidróxidos y peróxidos. Muchos catalizadores están basados en paladio, manganeso y óxidos de níquel y en ocasiones se recubre un soporte de una capa de paladio o de gránulos de aluminio.

La condensación de la humedad existente en el gas durante la catálisis reduce la efectividad y la vida media del catalizador. Normalmente la zona de calentamiento necesita un sistema catalítico para mantener la temperatura y la saturación del gas entrante. No se recomienda operar sin precalentar el gas debido al posible daño del catalizador y la acumulación de humedad. La temperatura de operación depende del catalizador ya que los metales operan a una temperatura en torno a los 30 °C y los óxidos metálicos operan entre los 50 y 80 °C.

El catalizador puede ser desactivado de forma reversible o irreversible debido a los óxidos de nitrógeno, los elementos clorados o los sulfatos. Por lo tanto el uso de este equipo depende de los elementos que existan en el gas a tratar y la resistencia del catalizador a usar.

La vida esperada de los catalizadores puede ser del orden de los 5 años cuando el sistema opera en las condiciones de diseño. Para regenerar el catalizador se le calienta a 500 °C durante unas 6 o 7 horas (Barlow, 1994).

3.4.3. Adsorción y reacción con GAC

La adsorción con carbón activo es usada frecuentemente en sistemas pequeños donde la alimentación al proceso es aire. Existe un proceso de adsorción por lo que la reacción consume el carbón. El material usado es carbón el cual ha sido activado para aumentar su área superficial interna. El carbón es un reductor fuerte por lo tanto cuando entra en contacto con el gas ozono, el carbón se oxida a monóxido y dióxido de carbono y el ozono desaparece. Esta reacción degrada el carbón activo granulado (GAC) quien tiene una vida finita.

A parte del consumo del carbón, el medio se ha de limpiar y reemplazar regularmente. Cuando el carbón se satura de agua o es lavado con spray, la reacción empieza a ser parcialmente catalítica, por lo que la cantidad de carbón activo necesario es mayor.

Para las instalaciones de ozono que usan una alimentación de oxígeno puro, el carbón activo no debe ser usado debido al peligro de combustión existente y la posible explosión (Barlow, 1994).

3.4.4. Comparación de los equipos

Destructor	Ventajas	Desventajas
Térmico	-Tiempo de residencia de 5 segundos -Opera con aire y oxígeno	-Temperatura máxima 350 °C -Enfriamiento de los gases de salida -Requerimiento energético alto
Termo-catalítico	-Temperatura entre 30 y 80 °C -Requerimiento energético bajo -Opera con aire y oxígeno	-Precalentamiento del gas de entrada -Necesita catalizador -Lenta regeneración del catalizador
Absorción y reacción con GAC	-Sistemas pequeños	-Consume carbón activo -Limpieza continua -No opera con O ₂ puro

Tabla 13. Comparación de los distintos equipos. Adaptación de Barlow, (1994).

3.4.5. Elección del destructor de ozono

Respecto al destructor de ozono se elige el termo-catalítico debido a que es más eficiente respecto a térmico y al carbón activo. Como se ve en la **Tabla 13** el destructor termo-catalítico es adecuado para el intervalo de temperatura a la que se trabaja y puede ser alimentado con aire, lo cual es lo adecuado ya que es el flujo de operación elegido.

La desventaja es que se necesita un catalizador para que la destrucción de ozono sea adecuada y tiene una regeneración lenta. Aun así es mejor que los otros dos debido a que no tiene un requerimiento energético elevado y no hay que limpiarlo a diario.

3.5. SISTEMAS DE CARGA, DESCARGA Y LIMPIEZA

3.5.1. Sistemas de carga y descarga de sólidos

La clasificación general de estos sistemas destinados al transporte de biomasa es la división entre sistemas de tracción, no-tracción y otros. Esta clasificación se muestra de forma gráfica en la **Figura 13**.

El sistema de tracción se basa en el movimiento lineal. El sistema de no-tracción busca el movimiento rotatorio u oscilatorio. Los cuales son del tipo vibratorio o tipo pistón. Por último, los otros tipos son los que mueven los sólidos debido a la gravedad o la presión ejercida del aire.

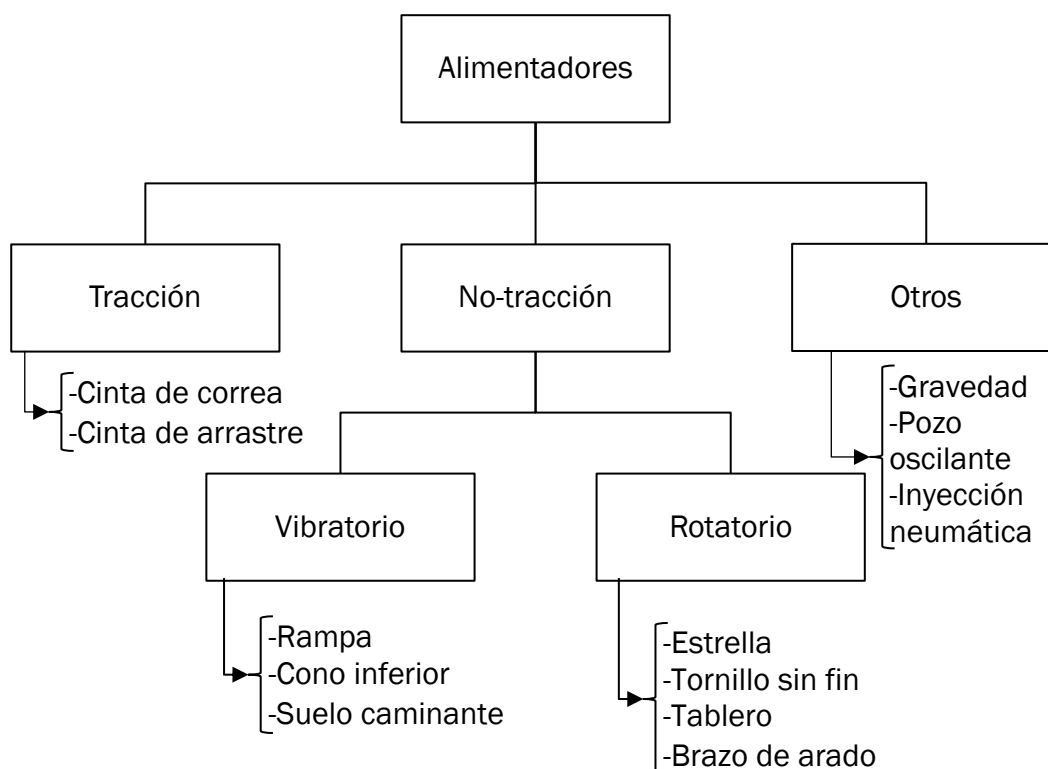


Figura 13. Tipos de alimentadores usados en las plantas de biomasa. Adaptación de Basu, (2013).

De todas las técnicas vistas en la **Figura 13** los seis sistemas de carga de biomasa más utilizados según Basu, (2013) son:

- Sistema por gravedad.
- Transportador de tornillo sin fin.
- Inyección neumática.
- Esparcidor rotatorio.
- Sistema de vibración.
- Cinta transportadora.

a. Sistema por gravedad

Este sistema consta de un simple aparato en el cual la biomasa se deja caer en un lecho con la única ayuda de la fuerza gravitatoria, por lo que es un equipo que trabaja con la presión atmosférica. El sistema por gravedad trabaja de forma óptima con sólidos pequeños y finos.

Hay que tener en cuenta que este equipo no tiene como objetivo dosificar la biomasa por lo que es necesario un sistema de control o la instalación de un dosificador a la salida del equipo, el cual suele ser de apoyo para otros equipos (Basu, 2013).

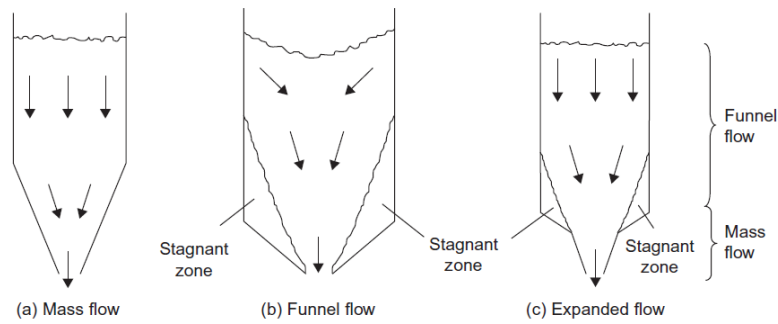


Figura 14. Tipos de flujos dados en un sistema de carga por gravedad. (a) Flujo másico, (b) Flujo de embudo, (c) Flujo expandido.

En la **Figura 14** se pueden ver los distintos flujos de masa que se pueden dar en un silo que descarga por gravedad. Cuando el ángulo de la pared es el adecuado el flujo de biomasa es el ideal (**Figura 14a**), donde se produce un deslizamiento entre los sólidos y la pared y toda la biomasa se mueve hacia abajo. No existen zonas estancadas ni se segrega las partículas distintas.

En el caso de que el ángulo de partícula sea insuficiente (**Figura 14b y Figura 14c**) lo que ocurre es que se forma una zona estancada que no sale del recipiente y toda la biomasa se desliza por ella. En casos extremos se pueden llegar a formar los denominados agujeros de rata o los arcos/puentes causantes de grandes problemas (**Figura 15**). El flujo interno se interrumpe y no el detector de nivel falsea los resultados reales. Lo que ocurre es que de repente se compacta el sólido formando una zona estacionaria de sólidos que proporciona un flujo irregular a la salida (Towler & Sinnott, 2013).

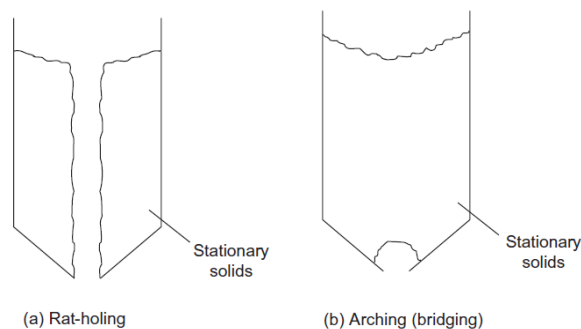


Figura 15. Problemas del flujo de embudo (a) Agujero de rata, (b) Arco/puente.

b. Transportador de tornillo sin fin

Este equipo es de desplazamiento positivo y puede variar la velocidad de desplazamiento de los sólidos haciendo posible que se tenga un buen control del sólido que necesita el proceso (**Figura 16**).

La desventaja que tiene este equipo es que se suele taponar al final del proceso debido al empaquetamiento de los sólidos. Dicho empaquetamiento puede ser tan fuerte que pare el tornillo. Para evitarlo se puede instalar un tornillo variable a lo largo del eje, un diámetro diferente según la sección del tornillo en la que se encuentre, un sistema de múltiples tornillos o un cable. El sistema de múltiples tornillos es adecuado para biomasa grande, al igual que el cable es bueno para la biomasa muy fibrosa (Basu, 2013).

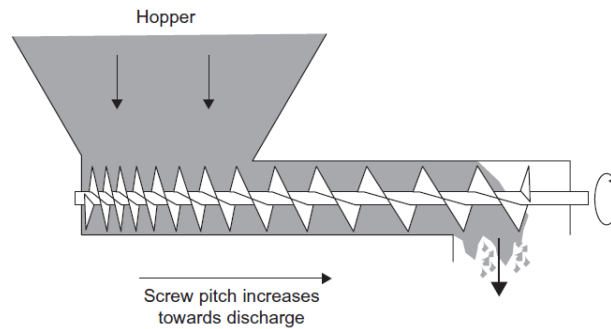


Figura 16. Equipo de tornillo sin fin.

c. Inyección neumática

El equipo que usa la inyección neumática, al igual que el que usa la gravedad, no es un dosificador por lo que se necesita un sistema de control que regule la biomasa que entra al reactor (**Figura 17**). Es especialmente apropiado para trabajar con sólidos finos.

Una innovación en este tipo de equipos, aunque poco común, es utilizar pulsos de aire para impulsar la biomasa a lo largo del sistema. Los pulsos de aire controlados mueven la biomasa hacia el reactor. Una pequeña cantidad de aire minimiza la dilución del gas que sale del reactor con el nitrógeno (Basu, 2013).

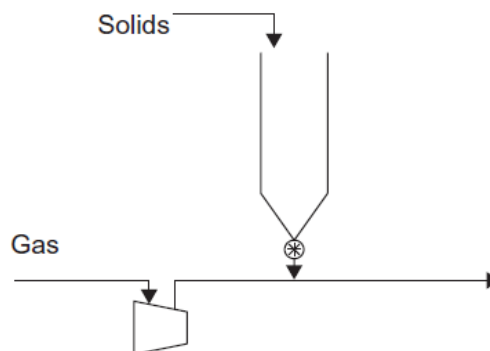


Figura 17. Equipo de inyección neumática

d. *Esparcidor rotatorio*

Este tipo de esparcidor sirve cuando el reactor es grande y se quiere formar un lecho de sólidos uniformemente distribuido. El flujo de biomasa puede ser controlado gracias a la velocidad de la válvula rotatoria (**Figura 18**). Pueden ser diseñadas para proporcionar un aislamiento entre el gas atmosférico y el aire del proceso. El esparcidor y la tolva pueden ser purgados con nitrógeno si el diseñador necesita prevenir la entrada de aire al proceso (Towler & Sinnott, 2013).

De la misma forma que los equipos anteriores, éste no sirve como dispensador de sólidos. Además un problema que tiene este sistema es que fomenta la segregación de las partículas sólidas en el lecho del reactor (Basu, 2013).

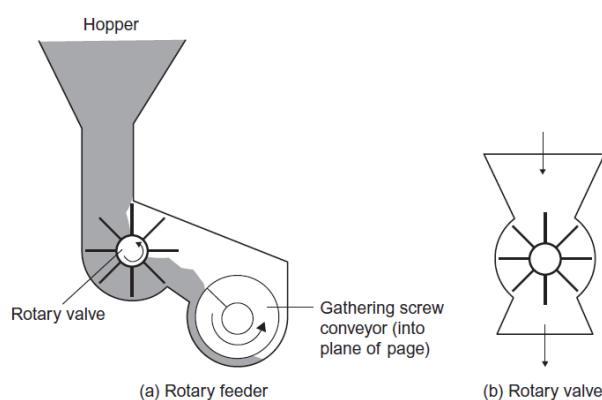


Figura 18. (a) *Esparcidor rotatorio*, (b) *Válvula rotatoria*

e. *Sistema de vibración*

Este sistema se usa especialmente en el caso de tener biomasa o sólidos esponjosos, como copos de avena, los cuales no fluyen libremente. Estos sólidos pueden causar un gran empaquetamiento en la tolva y en el equipo de tornillo son fin. A diferencia de los otros tipos, este pozo no tiene un punto fijo donde dejar los sólidos dentro del reactor.

Esencialmente este equipo consiste en ranuras que atraviesan hacia delante y hacia atrás sin tener fricción a la biomasa para llevarla al reactor. Cada cierto tiempo la tolva se abre y deja pasar a toda la biomasa acumulada, la cual cae formando un lecho dentro del reactor.

Aquí no existe la compactación de los sólidos que si existe en otros equipos vistos. Además para evitar los agujeros de rata se trabaja con una pared vertical en vez de una pared inclinada como el caso del sistema por gravedad. El tamaño del orificio debe ser lo suficientemente grande como para que toda la biomasa pase sin problemas (Basu, 2013).

f. Cinta transportadora.

El cinta transportadora (**Figura 19a**) es muy efectivo cuando se usa biomasa cohesiva, fibrosa, friable, gruesa, elástica, pegajosa o voluminosa. Sin embargo no es recomendable para sólidos granulados o finos. Normalmente, se añade un lecho en movimiento debajo por si se cae algo de sólido. La cinta se soporta por rollos que puede ser montado en células de carga que miden la cantidad existente de biomasa que soporta en un momento dado. Este equipo se denomina como *equipo de cinta y peso* (**Figura 19b**).

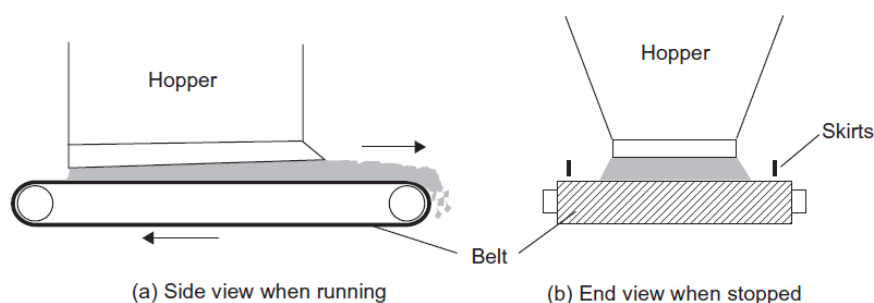


Figura 19. Cinta transportadora. (a) Continuo, (b) Por pesada.

La anchura y la velocidad de la cinta dependen de la densidad y el tamaño del material a alimentar. Una cinta estrecha con una alta velocidad de diseño puede ser la opción más económica, pero está limitada por otros factores como la generación de polvo y la anchura del orificio de salida. La mayoría de los fabricantes proporcionan los datos sobre la velocidad admisible, la anchura de cinta disponible, la densidad de la alimentación y el espaciado recomendado para que la cinta no rompa. Estos datos pueden usarse para el diseño de la cinta transportadora y el sistema de alimentación (Basu, 2013).

g. Comparación de los equipos

La comparación que se muestra en la **Tabla 14** es para los equipos que trabajan a una presión superior a la ambiente.

Tipo	Biomasa	ΔP (kPa)	Observaciones
Inyección neumática	Todos los tipos < 5 cm	70	-Requiere compuerta de aire -Pobre para los materiales fibrosos y abrasivos -Bueno para gran distancia -Ruidoso
Esparcidor rotatorio a baja y media presión	Virutas, serrín < 5 cm	1030	-Equipo compacto -Fugas por desgaste -Problemas por adherencia

Tipo	Biomasa	ΔP (kPa)	Observaciones
Esparcidor rotatorio a alta presión	carbón, virutas < 2.5 – 5 cm	2400	-Uso principal para carbón <2.5 mm
Transportador de tornillo sin fin a baja y media presión	Virutas < 5 cm	1030	-Problemas con el material fibroso -Diferentes modelos
Transportador de tornillo sin fin a alta presión	Virutas < 0.6 – 5 cm	2400 – 20000	-Caro -Problemas con el material fibroso -Tendencia a coagular

Tabla 14. Información operacional de los sistemas presurizados. Adaptación de Raulatin & Wilén, (1992).

3.5.2. Elección del sistema de carga y descarga de sólidos

Para el sistema de estudio se ha elegido introducir el bagazo a través de un **SISTEMA DE VIBRACIÓN Y CINTA TRANSPORTADORA** para que las virutas del mismo no se apelmacen dentro del sistema ya que el tamaño de la partícula con el que se ha trabajado en estudios anteriores (ver *Capítulo 4*

) ha sido de 0.7 mm. En el diseño de escalado se asume que el bagazo tiene el mismo tamaño que en los experimentos antes citados.

No es recomendable trabajar con equipos de presión debido al posible apelmazamiento de la biomasa, lo cual haría que todo el sistema dejará de funcionar con riesgo de que los equipos se estropearan y teniendo que realizar un nuevo diseño de planta mejor.

De igual forma el sistema de descarga de sólidos que se ha elegido es a través de la **CINTA TRANSPORTADORA** para evitar que el sólido se apelmace. En caso de que fuera necesario también se puede añadir a la columna de trabajo un **SISTEMA DE VIBRACIÓN** para prevenir posibles aglomeraciones de las virutas de bagazo de caña.

3.5.3. Sistemas de limpieza

El reactor a usar contiene sólidos, el cual al ser vaciado puede contener trazas de la biomasa tratada con ozono que habrá que limpiar antes de pasar a la siguiente carga de trabajo. Este tipo de reactores se puede limpiar de forma manual o de forma automática. En la **Figura 20** se puede ver los tipos de automatismos que existen para limpiar los reactores con sólidos.

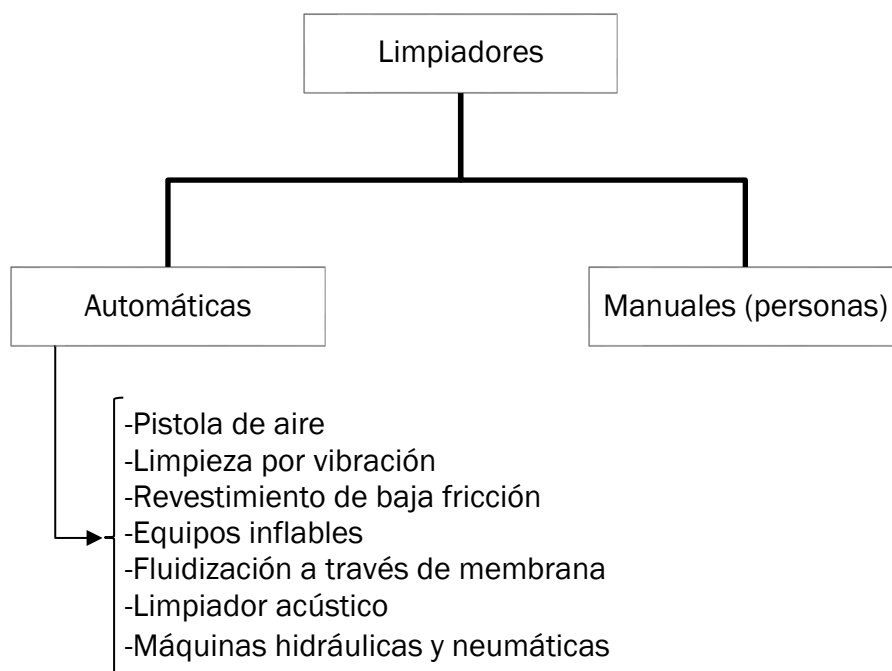


Figura 20. Esquema de los sistemas de limpieza para tanques con sólidos. Adaptación de Wikipedia, (2015).

Los reactores pueden ser limpiados de múltiples formas. Sin embargo, el uso de un limpiador automático se ha visto incrementado en los últimos años. La causa de usar este tipo de limpiadores es porque son más seguros que otros métodos y disminuyen, llegando a eliminar, el riesgo de una posible contaminación causada por el residuo (Wood, 2011).

Los beneficios de un sistema de limpieza automático son:

- Reducción del tiempo de espera entre usos del reactor.
- Reducción del uso de químicos y agua.
- Menores costes de tratamiento de agua residual.
- Mejora de la seguridad debido a no tener que entrar en el tanque.
- Incremento de la producción debido a la posibilidad de estar con otras tareas.

Antes de explicar cada equipo se han de justificar los requerimientos de limpieza necesarios.

Residuo. Lo primero es evaluar el residuo para determinar lo necesario para eliminarlo. Hay que estudiar si es fácilmente eliminable o, por el contrario, se adhiere a la superficie del reactor.

Agentes limpiadores. Se debe comprobar que agentes limpiadores se pueden usar en el equipo y con el residuo. Los aditivos químicos se emplean para eliminar contaminantes y mejorar la humedad del tanque. Además el calor

puede aumentar la acción de limpieza de muchos productos químicos detergentes.

Tamaño del tanque. El área superficial interior y la distancia entre las paredes afectan a la selección del limpiador. Es posible que si el reactor es demasiado grande se necesiten varios nodos de limpieza.

Impacto. El nivel de impacto necesario para limpiar completamente el reactor depende del residuo que se tenga, los agentes limpiadores y la temperatura del agua. Los residuos difíciles de limpiar tienen un impacto mayor a un residuo que casi no necesite limpieza.

Seguridad. Hay que determinar si el residuo es de limpieza fácil, es tóxico o es inflamable, ya que dependiendo de estos parámetros la elección del equipo será distinta según el caso (Wood, 2011).

Ahora que se han visto los requerimientos de limpieza se pueden ver los equipos que se pueden utilizar con sus pros y contras en la **Tabla 15**.

Tipo	Ventajas	Desventajas
Manual	-Controlado por operario	-Peligroso -Tóxico (según operación)
Pistola de aire	-Buen método de limpieza	-Caro -Limitado por el equipo -Ruidoso -Cantidad grande de aire comprimido
Sistema de vibración	-Fácil instalación	-Posibles daños en el reactor -Compactación de sólidos
Revestimiento de baja fricción	-Silencioso	-Caro -Erosión
Equipos inflables	-Fácil instalación -Adjunto a la carcasa	-Mantenimiento difícil - compactación de sólidos
Fluidización a través de una membrana	-Retira el material compacto	-Caro y difícil de instalar y mantener. -Problemas tipo puente
Limpiador acústico	-Seguros -No invasivos	-Solución preventiva
Máquinas hidráulicas y neumáticas	-Portátil -Control remoto	

Tabla 15. Comparación de los diferentes métodos de limpieza para un tanque con sólidos. Adaptado de Wikipedia, (2015).

3.5.4. Elección del sistema de limpieza

En vista de las ventajas y desventajas de los sistemas de limpieza para sólidos en tanques de la **Tabla 15** se ha escogido limpiar con una pistola de aire debido a que la planta de estudio es a nivel piloto debido a que es un sistema sencillo.

Es un equipo que necesita una cantidad de aire considerable para ser comprimido y por tanto un elevado requerimiento energético pero, aun así, en comparación con los demás sistemas de limpieza es el que mejor se adapta a las necesidades del proceso.

3.6. MATERIALES

El ozono y el oxígeno son los compuestos principales que se van a utilizar en el proceso de ozonólisis. Ambos necesitan materiales específicos que no reaccionen con ellos. En la **Tabla 16** se ven los materiales que no reaccionan con el ozono y con el oxígeno.

Materiales para Ozono	Materiales para Aire	Materiales para Ambos
-Policarbonato	-Vitón	-Vitón
-Butilo	-Silicona	-Silicona
-PEX	-PTFE	-PTFE
-EPR	-PCTFE	-PCTFE
-Etileno-propileno	-CTFE	-Inconel
-Fluorosilicona	-Inconel	-Hastelloy
-Cristal/Cerámica	-Monel	-Acero inoxidable
-Hastelloy	-Hastelloy	-Titanio
-HDPE	-Acero inoxidable	-Cristal y cerámica
-Inconel	-Cobre	-PVC
-Kalrez	-Bronce	
-PCTFE	-Aluminio	
-Poliuretano	-Titanio	
-PVDF (Kynar)	-Cristal/cerámica	
-Santopreno	-Neopreno	
-Silicona	-Nylon	
-Acero inoxidable	-PVC	
-PTFE		
-Titanio		
-Vitón		
-CPVC		
-PVC		
-PEEK		

Tabla 16. Materiales a usar en el sistema de ozonólisis. Adaptado de *Ozone Solutions*, (2015) y *The Linde Group*, (2016).

3.6.1. Propiedades de los materiales a usar

a. Vitón ®

El vitón es un fluoroelastómero obtenido de la derivación del caucho sintético y el fluoropolímero elastómero. Este elemento posee diversas características que lo convierten en uno de los materiales con mayor elasticidad y resistencia. Sus características son:

- Posee una resistencia a fluidos de alta agresividad.
- Aguanta temperaturas altas de entre -25°C a + de 220°C.
- Tiene buena resistencia a la deformación.
- Posee una excelente retención a la fuerza de sellado.
- Excelente retención a la dureza original del diseño.
- Alta resistencia a aceites, lubricantes y combustibles.
- Ofrece compatibilidad con agentes ácidos y alcalinos.
- Resiste las radiaciones.

Los tipos de vitón se diferencian en su resistencia química. En los tipos especializados existen 2 tipos: (i) Los que se operan específicamente a resistencias superiores de fluidos y (ii) los que trabajan a bajas temperaturas (QuimiNet, 2011).

b. Silicona

Las siliconas son materiales que se encuentran dentro del grupo de los polímeros, producidas con materiales naturales tales como oxígeno, carbono e hidrógeno, aparte del silicio, el cual es uno de sus elementos esenciales. Este material tiene una amplia cantidad de propiedades, las cuales son:

- Excelente resistencia a los cambios climáticos y al envejecimiento.
- Estabilidad térmica.
- Alta repelencia al agua.
- Altas propiedades de adhesión.
- Capacidad para soportar la exposición a condiciones atmosféricas por periodos prolongados de tiempo.
- Resistencia a los rayos ultravioleta del sol.
- Volatilidad extremadamente baja.
- Inerte: no reacciona con la mayoría de los materiales.
- Elasticidad, maleabilidad y flexibilidad duradera.
- Excelentes propiedades de aislamiento eléctrico.
- Resistencia a la tracción.
- Propiedades antiespumantes.
- Resistencia química y microbiana.

Uno de los beneficios del uso de siliconas es que éstas pueden soportar una gran cantidad de presión y desgaste. A diferencia de otros materiales sintéticos, las siliconas mantienen sus características químicas y físicas cuando son expuestas a ambientes agresivos durante un tiempo prolongado (QuimiNet, 2012a).

c. PTFE

El politetrafluoroetileno (PTFE o teflón) es un polímero de estructura muy similar al polietileno, pero que se diferencia de este por la sustitución de átomos de hidrógeno por otros de flúor. El PTFE se conforma de una larga cadena repetida de monómeros de tetrafluoroeteno.

El PTFE propiedades importantes entre las que se encuentran las siguientes:

- Tiene capacidades lubricantes, antiadherentes y flexibles.
- Resiste temperaturas de 300°C durante largos períodos de tiempo.
- Resiste a la mayoría de las bases y ácidos que existen.
- Es insoluble frente a muchos disolventes orgánicos.
- Posee un coeficiente de rozamiento muy bajo.
- Tiene capacidades de aislamiento térmico.

Sin embargo, existen algunas propiedades que se deben mejorar para que estos materiales sean más eficientes. Las características que se deben mejorar son:

- Expansión y conductividad térmica.
- Resistencia al desgaste.
- Resistencia al fenómeno electrostático.

Para que estas propiedades sean mejor se añaden otros compuestos a las cadenas de PTFE como carbón, grafito, bisulfuro de molibdeno, bronce, fibra de vidrio o acero inoxidable, según lo que se quiera mejorar (QuimiNet, 2012b).

d. PCTFE

El PCTFE es un clorofluoropolímero termoplástico. Es similar al PTFE, excepto que el PCTFE es un homopolímero del monómero de clorotrifluoroetileno (CTFE) en lugar de tetrafluoroeteno. Las propiedades que lo hacen característico son:

- Buena resistencia térmica hasta los 175 °C.
- No es inflamable.
- Índice de oxígeno limitante alto.

- Buena resistencia química.
- Absorción de la humedad.
- Punto de fusión bajo (~210 °C)
- Resistencia a la mayoría de productos químicos y agentes oxidantes.

A diferencia del PTFE el PCTFE tiene un átomo de cloro y tres de flúor que hacen que el PCTFE tenga una temperatura de transición vítrea mayor. Por otro lado, el PTFE tiene un punto de fusión más alto y es más cristalino que el PCTFE, el cual es más fuerte y rígido. Comparando la resistencia química, el PTFE es mejor que el PCTFE. Sin embargo éste puede ser moldeable y el PTFE no (Wikipedia, 2016d).

e. Inconel ®

Este material es una marca registrada de *Special Metals Corporation* que abarca aleaciones a base de níquel-cromo. Sus propiedades generales son:

- Resistencia tanto a soluciones corrosivas reductoras como oxidantes.
- Resistencia la oxidación y la carburización a altas temperaturas.
- No son quebradizas a temperaturas criogénicas.
- Poseen buena resistencia a la tracción y a la fatiga a temperaturas moderadas.
- Presentan excelentes propiedades de resistencia al flujo y rotura a altas temperaturas (Wikipedia, 2016c).

f. Hastelloy ®

Este material es una marca registrada de *Haynes International, Inc.* que abarca aleaciones a base de níquel, cromo y molibdeno. Las características que abarcan todos los tipos de Hastelloy son:

- Alta resistencia al ataque uniforme.
- Muy buena resistencia a la corrosión localizada.
- Excelente resistencia al rompimiento por tensión causado por la corrosión.
- Buena resistencia a ácidos corrosivos como: ácido sulfúrico, nítrico, clorhídrico, hidroc্লórico y crómico.
- Facilidad para soldar y hacer fabricaciones.
- Alta resistencia a la oxidación a altas temperaturas (MegaMex, 2010).

g. Acero inoxidable

El acero inoxidable es uno de los materiales más usados en la industria. Se basa en la aleación hierro-carbono. Según el porcentaje de cada elemento la aleación presenta ciertas ventajas específicas.

- Buena ductilidad, elasticidad y dureza.
- Gran resistencia al desgaste.
- Sin riesgo de rotura a temperaturas bajas.
- Resistencia al fuego.
- Resiste temperaturas superiores a 800 °C.
- Resistencia a la corrosión si existe cromo en su estructura.
- Fácil limpieza
- Material reciclable
- Inerte a la atmósfera que le rodea

Si al acero inoxidable se le añaden elementos como el níquel, el molibdeno, el titanio y el niobio a la lista de propiedades se le añaden:

- Resistencia a la corrosión en entornos altamente corrosivos.
- Resistencia a la oxidación y a la fluencia a temperaturas elevadas.
- Resistencia y ductilidad a baja temperatura.
- Altas propiedades mecánicas.
- Facilidad de conformado (aware, 2012).

h. Titanio

El titanio es un metal de transición el cual no se encuentra de forma pura en la naturaleza, sino que se encuentra en forma de dióxido de titanio (TiO₂) o ilmenita (FeTiO₃). Comparado con el acero, el titanio es más ligero pero es mucho más costoso por lo que su uso industrial está limitado a situaciones donde el acero no puede actuar. Las propiedades del titanio puro son las siguientes:

- Resistencia con temperaturas extremas (-250 a 1100 °C).
- Resistencia a la gran mayoría de los ácidos.
- Alta resistencia a la corrosión.
- Gran resistencia mecánica.
- Alta temperatura de fusión (~1670 °C).
- Resistencia a la rotura y a las grietas.
- Buena estabilidad térmica durante exposiciones prolongadas.
- Soldadura en atmósfera inerte (Cordes, 2007).

i. Cristal y cerámica

La cerámica y el cristal son materiales inorgánicos y no metálicos los cuales se componen de una estructura iónica y covalente, la cual proporciona unas características especiales a estos materiales. Ocupan un importante lugar entre los materiales de ingeniería ya que son una buena alternativa a metales y polímeros.

Aunque la cerámica y el cristal sean materiales distintos tienen muchas propiedades en común, como son las siguientes:

- Baja-moderada densidad.
- Rígidos y frágiles.
- Resistentes a altas temperaturas.
- Estables e incompresibles.
- Resistentes a la corrosión y a la oxidación.
- Aislantes eléctricos y térmicos.
- Sensibles al choque térmico.

La cerámica se puede subdividir en dos tipos: la cerámica tradicional y la cerámica nueva. La tradicional es producida a partir de materiales obtenidos de forma directa de la tierra, mientras que la cerámica nueva se define como la producida químicamente controlando las propiedades del material (Adams, 2013).

j. PVC

El PVC (cloruro de polivinilo) es un material termoplástico obtenido a partir de etileno y sal por la polimerización de cloruro de vinilo. Sus propiedades son:

- Estable a las condiciones ambientales extremas.
- Versátil ya que puede ser flexible o rígido según su uso.
- Material resistente a la ignición debido a su contenido de cloro.
- Vida útil hasta 100 años.
- Estabilidad térmica.
- Impermeable.
- Reciclable.
- Barato. Buena relación calidad-precio (RusVinyl, 2016).

3.6.2. Selección de materiales

En vista de los materiales disponibles para los diferentes equipos se ha elegido que las conducciones del gas con ozono sean de **TEFLÓN** y el reactor de **ACERO INOXIDABLE** debido a sus propiedades y versatilidad de los productos.

Capítulo 4
OZONOLISIS A ESCALA
LABORATORIO

La optimización de la ozonólisis del bagazo de caña se va a basar en los resultados experimentales de las prácticas de empresa realizadas en el curso 2014/2015 con el código 14/442-013C.

4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1.1. Pretratamiento con ozono

El dispositivo experimental utilizado consta de un ozonizador (Sander 301). El aire seco, que accede desde una bombona con un flujo de 60 L/h, se somete a descargas eléctricas que provocan la transformación de la molécula de oxígeno en ozono. Para que el proceso no se invierta y se descomponga la molécula de ozono, el equipo cuenta con refrigeración mediante agua. El ozono sale del ozonizador y es conducido hacia un borboteador, el cual contiene yoduro potásico 2 %w/w que reacciona con el ozono formando yodo para, de esta manera, medir la concentración de ozono en el gas.

El bagazo reacciona con el ozono en un reactor de lecho fijo formado por una columna de 20 mm de diámetro y 300 mm de largo de vidrio (WATERS Modelo: AP-1) colocada verticalmente en un soporte. En la parte inferior se encuentra la entrada del flujo de gas con ozono y en la zona superior de la columna está la salida del flujo conectada directamente a una solución de yoduro de potasio al 2 %w/w para determinar el ozono residual y el consumido en el proceso mediante balances de materia. El destruirse el ozono en dicha solución, el gas resultante se emite directamente a la atmósfera. En la **Figura 21** se muestra el equipo de ozonólisis.

Las condiciones de concentración de ozono en el gas, humedad del sólido y tiempo de reacción son fijadas en el análisis de experimentos.

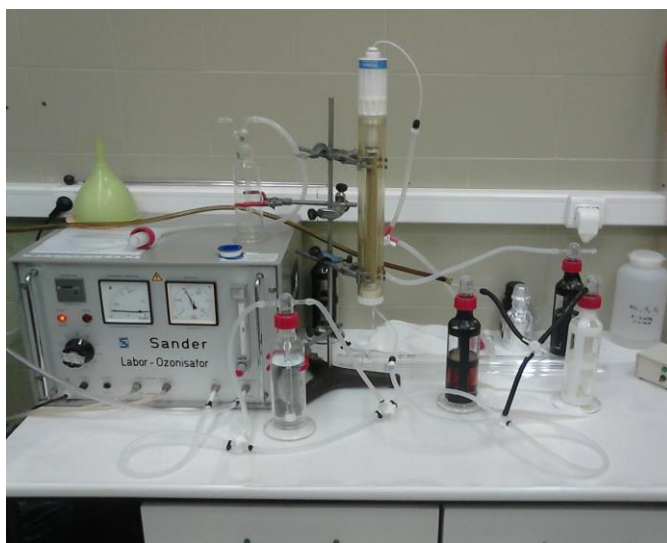


Figura 21. Ozonólisis a escala laboratorio.

4.1.2. Hidrólisis enzimática

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el bagazo ozonizado se lleva a una estufa de secado para ser utilizada en la siguiente etapa del proceso, la hidrólisis enzimática.

La hidrólisis enzimática llevó a cabo en un incubador orbital (OPTIC IVYMEN SYSTEM) en matraces de 100 mL con un tapón de silicona con una aguja para facilitar la salida de los posibles gases generados en el proceso. Para el desarrollo de esta etapa se han utilizado complejos comerciales de enzimas de Novozyme compuestos por celulasas y β -glucosidasas, en concreto Celluclast 1.5L (celulasa utilizada para hidrolizar celulosa) y Novozyme 188 (β -1,4-glucosidasa utilizada para hidrolizar celobiosa). La dosis de enzima añadida se mantuvo constante durante todos los ensayos: 0,36 g Celluclast/g MS (20 FPU/g MS) y 0,1 g Novozyme188/g MS (40 CBU/g MS).

En cada matraz de 100 mL se añaden 30 g en total con un 5 %w/w de sólidos y el resto es buffer citrato 50 mM, el cual se prepara a partir de una dilución 50 mL/1 L de un buffer citrato concentrado 1M. El buffer citrato concentrado 1 M se prepara disolviendo 210 g de ácido cítrico monohidratado en 750 mL de agua destilada y añadiendo NaOH (50-60 g) hasta pH 4,3. A continuación se enrasa hasta 1L y se añade NaOH si es necesario hasta conseguir pH 4,5.

Tras pesar la paja y el buffer se ajusta el pH a 4,8, con NaOH 1 M o HCl 3M. A continuación, se colocan los matraces en el agitador para atemperarlos a la temperatura óptima de las enzimas utilizadas, siendo ésta 50 °C. Transcurrida media hora se añaden las enzimas y se vuelven a colocar los matraces en el incubador para que se produzca la hidrólisis enzimática durante el tiempo fijado. Cada 24 horas se mide el pH ajustándolo de nuevo a 4.8 si es necesario.

La hidrólisis se llevó a cabo a las condiciones de operación óptimas para las enzimas, siendo éstas 50 °C, pH 4,8 y una velocidad de agitación de 175 rpm. El tiempo de hidrólisis fue de 48 y 72 horas para analizar la liberación de azúcares del bagazo previamente ozonizado.

4.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS

4.2.1. Caracterización de la materia prima

Para la caracterización del bagazo de caña se siguen los métodos del National Renewable Energy Laboratory (NREL, 2008) para la determinación de sólidos totales, extractivos, carbohidratos estructurales, lignina y cenizas en la biomasa lignocelulósica.

4.2.2. Determinación de azúcares e inhibidores mediante HPLC

Mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) son determinados los diferentes compuestos de interés, siendo éstos los azúcares fermentables (glucosa, xilosa y arabinosa) y posibles compuestos inhibidores de la fermentación (ácidos oxálico, acético, láctico, fórmico, furfural e HMF).

El cromatógrafo usado (WATERS HPLC) está dotado de un detector con medida del índice de refracción (Waters 2414 Refractive Index Detector) y una columna Aminex 87-H de Biorad. Se utilizó como fase móvil H_2SO_4 5 μM con un flujo de 0.6 mL/min, temperatura 60 °C y un volumen de inyección de 20 μL .

Las muestras de hidrólisis y fermentación contenidas en tubos eppendorf se centrifugaron a 4000 rpm durante 5 minutos (EPPENDORF, MiniSpin). Se realizó una dilución 1:5 con agua Milli-Q del sobrenadante. Esta dilución se filtró por medio de filtros de jeringa de 0.22 μm y se almacenó en viales de HPLC hasta su análisis.

4.2.3. Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos que pueden formarse en el pretratamiento y estar presentes en los hidrolizados de bagazo se analizaron mediante espectrofotetría a 765 nm. La absorbancia de cada muestra medida con el espectrofotómetro se relacionó con la concentración de fenólicos mediante una recta de calibrado previamente preparada con patrones de concentración conocida de ácido gálico.

4.2.4. Análisis de ozono gas

El análisis de O_3 en fase gas se realizó de acuerdo al método normalizado 4500-CI B (Standard Methods, 2005).

Este método se basa en que el ozono libera yodo libre de la solución de yoduro de potasio (KI) a pH 8 o menor debido a que es un agente oxidante. El yodo liberado es titulado con una solución estándar de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) con almidón como indicador.

Para utilizar este método se prepara la solución de tiosulfato de sodio 0.1 N disolviendo 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 1 L de agua destilada. Se prepara una solución de ácido sulfúrico 2 N agregando 56 mL de H_2SO_4 concentrado a 800 mL de agua, se deja enfriar y se enrasa a 1 L con agua destilada. Para la solución de yodato de potasio (KI) se disuelve 20 g de KI en 800 mL de agua, después se enrasa a 1 L.

Se deja pasar la corriente de gas de O_3 durante 5 min en la solución de KI, después se mide la concentración de O_3 en la solución de KI por medio de su titulación para lo cual se toma un volumen de 50 mL de KI, se agrega 5 mL de

H₂SO₄ 2 N. Se comienza a titular con Na₂S₂O₃ y antes de que desaparezca el color se agrega 1 mL de solución indicadora de almidón para terminar con la titulación, el cual se detecta por el viraje de color azul oscuro a transparente. La producción de ozono se calcula según la **Ecuación (1)**.

$$\frac{mg O_3}{h} = \frac{V * N * 24}{t} * \left(\frac{250}{V'}\right) * 60 \quad (1)$$

Donde:

V: Volumen de tiosulfato consumido en la titulación.

N: Normalidad del tiosulfato.

24: Peso equivalente del O₃.

V': volumen de la disolución de KI que se valora.

t: tiempo en minutos en el que el ozono reacciona con la solución KI.

4.3. PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

Se planificó un diseño de experimentos de 3 variables y 2 niveles. Se consideraron como factores la humedad del bagazo en 20 y 40 %, la concentración de ozono en el aire de 1.2 y 2.7 %w/w (0.8 y 1.8 g O₃/h respectivamente) y el tiempo de operación de 15 y 30 minutos (**Tabla 17**). Como variables de respuesta del proceso se evaluó el rendimiento de recuperación de glucosa (g/g bagazo) y xilosa (g/g bagazo) en la hidrólisis enzimática, la presencia de inhibidores como ácido oxálico (g/g bagazo), ácido acético (g/g bagazo) y fenoles (g/g bagazo) después del proceso de ozonización así como la disminución de LAI y LAS.

Factor	Valor del nivel	
	Menor (-1)	Mayor (1)
Humedad (H) (%w/w)	20	40
Flujo de ozono (O) (g O ₃ /h)	0.8	1.8
Tiempo (T) (min)	15	30

Tabla 17. Niveles experimentales de los parámetros de estudio en el diseño de experimentos.

Una vez encontrado el óptimo de las condiciones de trabajo que, como se verá más adelante corresponde al experimento con el 40 % de humedad, 2.7 %w/w de ozono y 15 minutos, se planificó un segundo diseño dejando fijas las variables de concentración de ozono y tiempo de operación y variando el porcentaje de humedad al 30 y 50 % (**Tabla 18**) para analizar cómo se evolucionan los factores de respuesta en torno al óptimo y corroborar que realmente es el punto donde se obtienen los mejores resultados.

Factor	Valor del nivel	
	Menor (-1)	Mayor (1)
Humedad (A) (%w/w)	30	50

Tabla 18. Nivel experimental del diseño en torno al punto óptimo.

El diseño de experimentos se realizó con el software estadístico *Statgraphics Centurion XVII.1* para analizar los resultados obtenidos y poder encontrar las causas más relevantes y críticas que afectan al sistema para posteriores estudios.

4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1. Composición del bagazo sin pretratar

El material fue molido previamente presentando un tamaño de partícula de 0.7 mm. Los resultados referidos a porcentaje de materia seca se muestran en la **Tabla 19**.

Componente	Porcentaje sobre materia seca
Celulosa (glucosa)	46.2 ± 0.5
Hemicelulosa (xilosa)	27.5 ± 0.4
Lignina Insoluble	20.5 ± 0.2
Lignina Soluble	6.2 ± 0.4
Humedad	10.0 ± 0.0
Cenizas	8.6 ± 0.2
Extractivos	2.6 ± 0.4

Tabla 19. Caracterización inicial del bagazo de caña.

Los resultados obtenidos concuerdan con los encontrados en bibliografía en cuanto a la composición de celulosa, hemicelulosa y lignina en el caso específico de bagazo de caña (**Tabla 8**).

4.4.2. Composición del bagazo pretratado

a. Cambios de la lignina ácida insoluble y soluble

Los resultados obtenidos en los experimentos respecto a cómo el ozono modifica la cantidad la lignina y el consumo de ozono asociado se muestran en la **Tabla 20**.

MUESTRAS	% Reducción LAI	% aumento LAS	CONSUMO (g O ₃ / g bagazo)
HOT	71.2 ± 2.1	52.4 ± 1.3	0.141 ± 0.012
HOt	63.9 ± 1.3	46.7 ± 1.2	0.094 ± 0.006
HoT	47.6 ± 4.1	45.5 ± 2.7	0.089 ± 0.001
Hot	8.0 ± 0.8	26.3 ± 2.4	0.040 ± 0.000
hOT	43.5 ± 0.3	37.6 ± 3.2	0.057 ± 0.003
hOt	13.5 ± 3.4	37.4 ± 2.2	0.036 ± 0.001
hoT	13.6 ± 3.4	30.5 ± 3.8	0.065 ± 0.007
hot	10.5 ± 1.9	22.9 ± 2.0	0.045 ± 0.007
aOt	45.2 ± 3.5	52.7 ± 1.7	0.075 ± 0.005
AOt	53.4 ± 1.3	54.8 ± 1.6	0.101 ± 0.004

Tabla 20. Resultados obtenidos en la ozonización de cada experimento. Los porcentajes vienen dados en tanto por ciento en peso sobre materia seca.

Con estos resultados se observó que las muestras que obtienen una mayor reducción de LAI y un mayor aumento de LAS son las muestras de 40% de humedad, 1.8 g O₃/h tanto a 15 como a 30 min., HOt y HOT respectivamente, con una reducción de LAI de 63.9% (HOt) y 71.2% (HOT) y un aumento de LAS de 46.7% (HOt) y 52.4% (HOT). En comparación con las demás experiencias, la reducción de LAI es significativamente mayor puesto que la siguiente muestra mejor tiene una reducción del 53.4% (AOt, 50% humedad, 1.8 g O₃/h y 15 min). Por el contrario el aumento de LAS es parecido ya que para la experiencia HOt aumenta un 46.7% y para HOT un 52.4%.

Por tanto se concluye que la **humedad del 40% y un flujo de ozono de 1.8 g O₃/h (HO)** son las condiciones adecuadas para obtener una buena reducción de LAI y aumento de LAS.

En la **Figura 22** se muestra la variación del porcentaje de aumento de LAS en función del porcentaje de reducción de LAI. Los resultados tienen un buen ajuste mostrando una R² del 81% lo cual indica una tendencia de aumento para ambos parámetros, es decir, cuanto mayor es la reducción de LAI mayor es el aumento de LAS alcanzado.

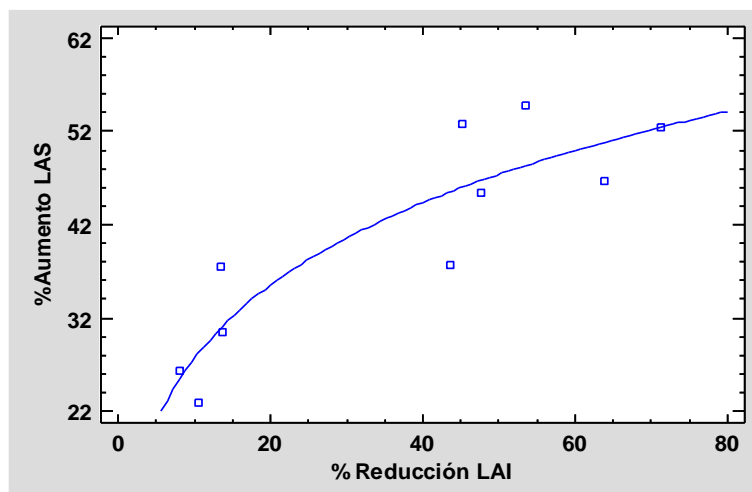


Figura 22. Variación del aumento de LAS en función de la reducción de LAI.

En la **Figura 23** se muestra cómo varía la reducción de la lignina ácida insoluble en función del consumo de ozono. La gráfica muestra como aumenta el porcentaje de reducción conforme aumenta el consumo de forma logarítmica con un ajuste de R^2 igual al 81%. Con ello se concluye que es mejor trabajar con consumos elevados para que se reduzca una mayor cantidad de lignina insoluble.

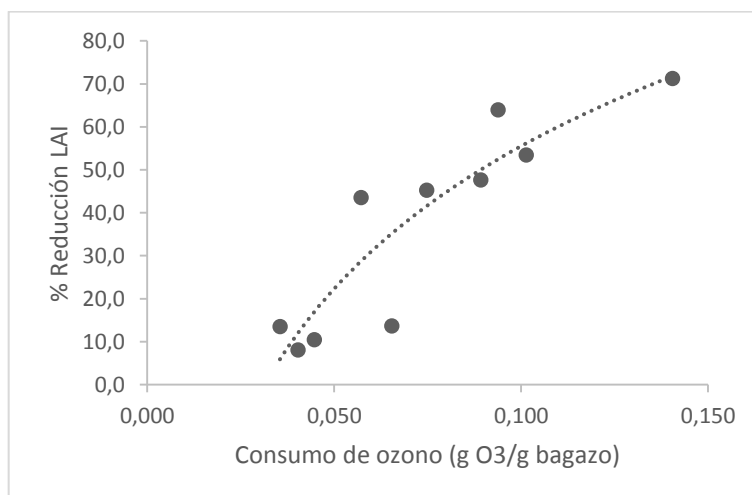


Figura 23. Variación de la reducción de LAI en función del consumo de ozono

b. Cambios en los carbohidratos glucosa y xilosa

El análisis de carbohidratos estructurales después del pre-tratamiento con ozono se muestra en la **Tabla 21** en la que se puede observar la existencia de una degradación tanto para glucosa como para xilosa.

MUESTRAS	Glucosa (g/g bagazo)	Xilosa (g /g bagazo)
HOT	0.376 ± 0.004	0.200 ± 0.006
HOt	0.402 ± 0.018	0.225 ± 0.011
HoT	0.419 ± 0.005	0.236 ± 0.008
Hot	0.417 ± 0.022	0.243 ± 0.009
hOT	0.389 ± 0.005	0.235 ± 0.015
hOt	0.383 ± 0.008	0.233 ± 0.006
hoT	0.392 ± 0.013	0.236 ± 0.010
hot	0.377 ± 0.015	0.226 ± 0.012
aOt	0.384 ± 0.001	0.212 ± 0.006
AOt	0.366 ± 0.004	0.206 ± 0.005

Tabla 21. Concentración de carbohidratos en el bagazo de caña después de la ozonización.

Los resultados de recuperación de glucosa y xilosa en todos los casos fueron superiores al 80% a excepción de los experimentos con humedad 30% y 50% donde la concentración de xilosa fue en torno a un 77% en ambos casos. La mayor recuperación simultánea de glucosa y xilosa se dio para la experiencia Hot, la cual tiene las condiciones de 40% de humedad con un flujo de 0.8 g O₃/h y 15 minutos, con 90.66% y 88.58% para la glucosa y la xilosa respectivamente, y con un consumo de ozono de 0.04 g O₃/g bagazo.

Por el contrario, la menor recuperación de glucosa y xilosa fue la experiencia AOt, quien tiene las condiciones de 50% de humedad, flujo de 1.8 g O₃/h y 15 min, con valores del 79.24% y 77.85% para a la glucosa y a la xilosa, respectivamente, y con un consumo de ozono de 0.101 g O₃/g bagazo.

4.4.3. Hidrólisis enzimática

Acto seguido se realizó la hidrólisis enzimática de todos los experimentos con toma de muestras a 48 y 72 horas.

a. Recuperación de los carbohidratos glucosa y xilosa

La hidrólisis enzimática obtuvo mejores resultados con el bagazo de caña ozonizado respecto al bagazo sin ozonar. Para saber el porcentaje de recuperación de carbohidratos se relaciona la masa de glucosa después del hidrolizado con la masa de glucosa antes del proceso de hidrolización. De esta manera se puede conocer cuántos azúcares permanecen en la biomasa para su posterior etapa de fermentación.

La liberación de azúcares en la hidrólisis enzimática durante 48 h del bagazo sin pretratamiento es baja obteniéndose un porcentaje de recuperación de 17.83% de glucosa y un 8.09% de xilosa. Sin embargo, el bagazo pretratado tuvo un aumento de la recuperación de carbohidratos en la hidrólisis enzimática. Los máximos valores de recuperación de glucosa y xilosa se lograron en el ensayo de 40% de humedad, un flujo de ozono de 1.8 g O₃/h y 30 min (HOT) con un 70.59% en el caso de la glucosa y del 52.2% para la de xilosa. Sin embargo, se obtuvieron resultados muy similares operando con el tiempo de 15 minutos con la misma humedad y flujo de ozono (HOt) puesto que la recuperación de glucosa fue del 69.5% y de xilosa del 51.3%.

Los resultados de la **recuperación de carbohidratos** en la hidrólisis de todos los experimentos realizados se muestran en la **Figura 24** y la **Figura 25**.

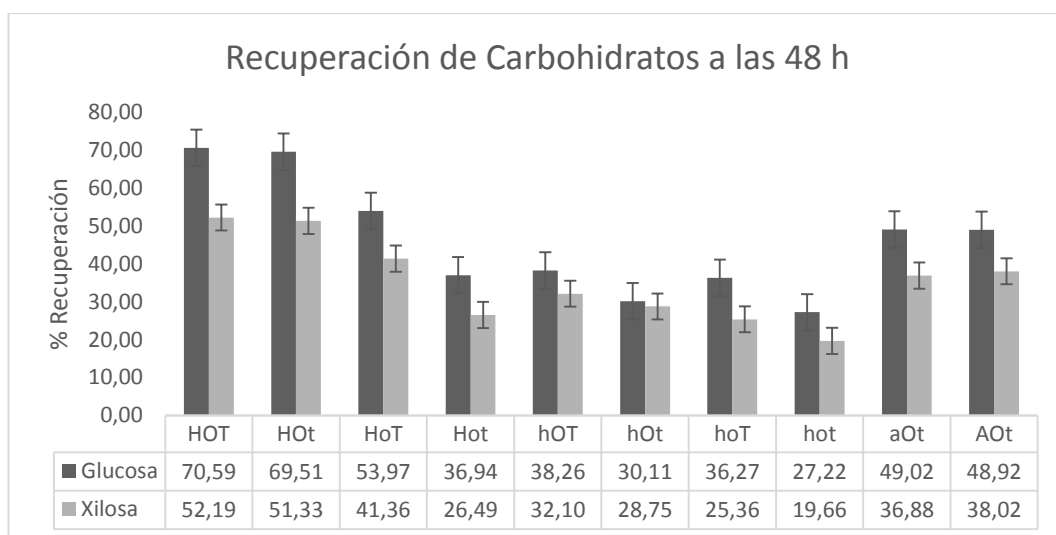


Figura 24. Gráfico comparativo de la recuperación de azúcares en la hidrólisis a 48 horas.

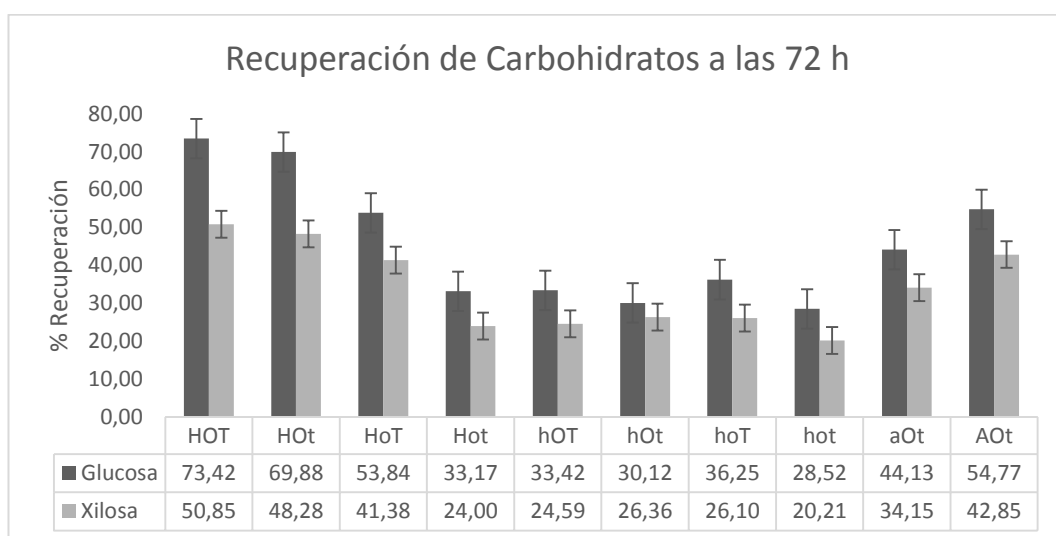


Figura 25. Gráfico comparativo de la recuperación de azúcares en la hidrólisis a 72 horas.

Si se compara los resultados de la hidrólisis a 48 y 72 h se repite el mismo patrón. En ambos casos las máximas liberaciones de azúcares se dan en las experiencias con las condiciones de 40% de humedad, 1.8 g O₃/h con 15 min (HOt) y 30 min (HOT). Además se puede ver que en algunos casos los azúcares se degradan en vez de aumentar, como es el caso de la muestra con las condiciones de 20% de humedad, flujo 1.8 g O₃/h y 30 minutos (hOT).

Si se comparan las muestras con la máxima recuperación de azúcares para los dos tiempos de hidrólisis enzimática estudiados se ve que si bien las 48 h la muestra HOT se recupera un 70.59% de glucosa y un 52.19% de xilosa y la muestra HOt recupera un 69.51% de glucosa y un 51.33% de xilosa, a las 72 h la muestra HOT recupera un 73.42% y un 50.85% de glucosa y xilosa, respectivamente, así como la muestra HOt recupera un 69.88% y un 48.28% de xilosa. En ambos casos la xilosa muestra una pequeña degradación a las 72 horas, posiblemente debido a un error experimental, y la glucosa no aumenta de forma significativa.

Por tanto, a la vista de los resultados, se concluye que el tiempo de **hidrólisis enzimática es de 48 horas** para obtener una recuperación de azúcares óptima, puesto que no existe una diferencia significativa con la hidrólisis de 72 horas y no se observa degradación de los azúcares.

b. Generación de inhibidores

La generación de inhibidores es inevitable, puesto que en cualquier reacción química existen reactivos y productos, de los cuales algunos pueden afectar de forma adversa a los procesos de fermentación. En el caso de la modificación de la lignina o reducción de LAI los principales inhibidores formados son el ácido oxálico y los fenoles, al igual que la degradación de la hemicelulosa forma el ácido acético (Arenas, 2015). Los resultados de los inhibidores (g/g Bagazo) formados en la hidrólisis enzimática a 48 y 72 horas se muestran en la **Figura 26** y **Figura 27**.

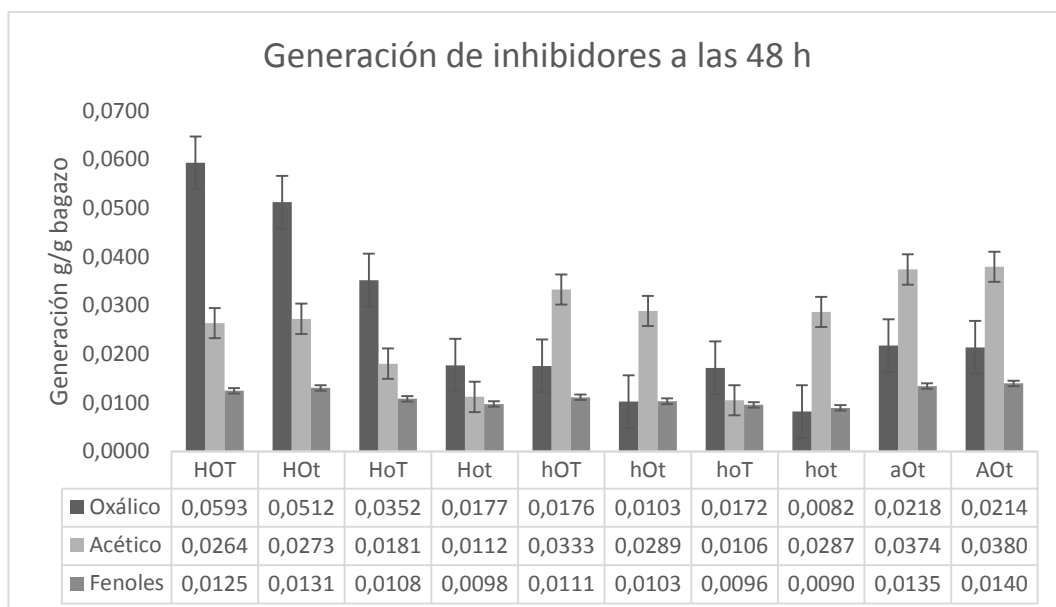


Figura 26. Inhibidores formados en la hidrólisis a 48 horas.

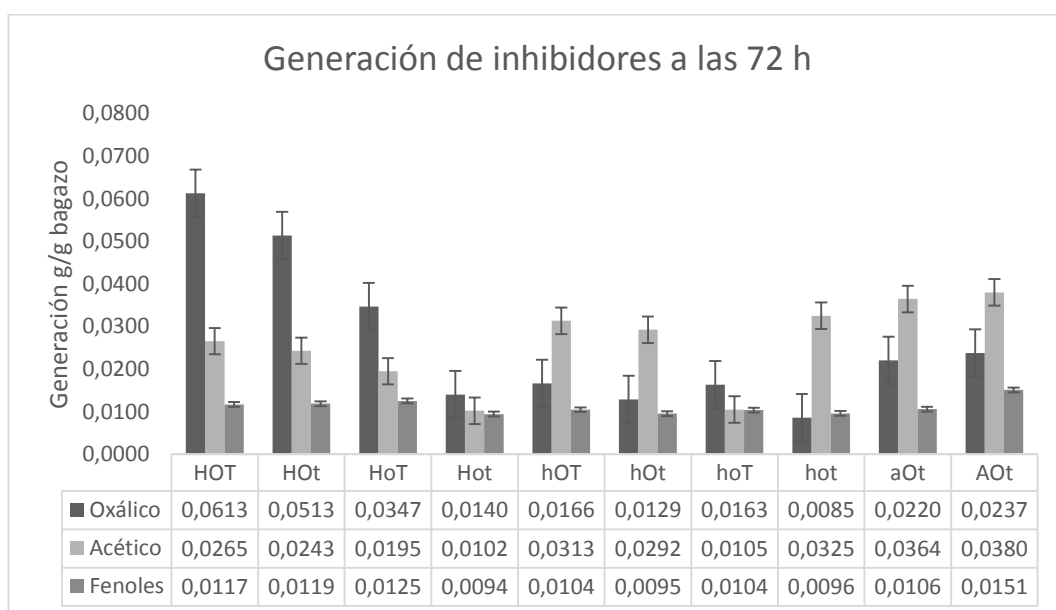


Figura 27. Inhibidores formados en la hidrólisis a 72 horas.

A la vista de la representación gráfica la generación de inhibidores no parece seguir ningún patrón claro ya con las condiciones de operación que los fenoles están en un rango de 0.0090 a 0.0151 g/g bagazo, el ácido oxálico entre 0.0080 y 0.0615 g/g bagazo y el ácido acético entre 0.0100 y 0.0380 g/g bagazo.

Por otro lado se ve una tendencia en la generación de inhibidores ya que en las experiencias de menos humedad, flujo y tiempo se generan menos inhibidores. Este es el caso de la experiencia de 20 % de humedad con un flujo

de ozono de 0.8 g O₃/h y 30 minutos (hoT), la cual en la hidrólisis de 48 h se genera un total de 0.0374 g inhibidores/g bagazo y en la hidrólisis de 72 h se generan 0.0372 g inhibidores/g bagazo. Por el contrario la experiencia con 40% de humedad, un flujo de 1.8 g O₃/h y 30 minutos (HOT) genera un total de 0.0982 g inhibidores/g bagazo a las 48 h y 0.0996 g inhibidores/g bagazo a las 72.

Si ahora se centra el estudio en las muestras con mayor liberación de azúcares, siendo estas las que tienen las condiciones de 40 % de humedad, un flujo de 1.8 g O₃/h y un tiempo de 15 minutos (HOt) y de 30 minutos (HOT) los inhibidores no tienen una variación significativa. Si se comparan las hidrólisis para la experiencia HOT se tiene que a 48 h aparecen 0.0982 g inhibidores/g bagazo y a las 72 h se tienen 0.0996 g inhibidores/g bagazo, al igual que para la experiencia HOt a las 48 h se tienen 0.0916 g inhibidores/g bagazo y a las 72 h se forman 0.0875 g inhibidores/g bagazo.

Analizando estos valores se concluye que, al igual que en la generación de azúcares, la **hidrólisis enzimática** óptima para las condiciones de trabajo se da a las **48 h** debido a que los inhibidores formados son del mismo orden. Aunque la generación de inhibidores es alta si se compara de forma global junto con la generación de inhibidores la experiencia óptima se da con las condiciones de **40% de humedad, 1.8 g O₃/h y 15 min** (HOt) debido a que no la generación de inhibidores totales es menor que en la muestra análoga de 30 minutos ya que para la muestra HOt se forman 0.0916 g inhibidores/g bagazo con una recuperación de 69.51% de glucosa y 51.33% de xilosa y para la experiencia HOT se forman 0.0982 g inhibidores/g bagazo y se recupera un 70.59% de glucosa y un 52.19% de xilosa.

Además se puede comprobar que las muestras ozonizadas durante 15 minutos generan menos inhibidores que en la muestra análoga ozonizada durante 30 minutos. Un ejemplo de ello es los experimentos realizados con 20 % de humedad y un flujo de 1.8 g O₃/h. Las muestras en la hidrólisis de 48 horas generaron un total de 0.0621 y 0.0496 g inhibidores/g bagazo para 30 y 15 minutos respectivamente.

4.4.4. Punto óptimo

Para obtener el punto óptimo de trabajo con los datos de estudio se ha realizado un análisis estadístico de diseño de experimentos con el programa *Statgraphics Centurion XVII.1*. Los valores independientes son la humedad, el flujo de ozono y el tiempo de reacción así como los valores dependientes son el consumo de ozono, la reducción de LAI, el aumento de LAS, la recuperación de glucosa y xilosa y la formación de los inhibidores ácido oxálico, ácido acético y fenoles. Se va a realizar un diseño factorial 2³, con 8 experiencias y un grado de libertad para el error de 1 para minimizarlo.

Lo primero en analizar es el consumo de ozono puesto que como se ha visto en los resultados obtenidos a mayor humedad, flujo de ozono y tiempo, mayor consumo de ozono. Según la **Figura 28** lo que más afecta al consumo de ozono es la humedad del sólido y el flujo de ozono de forma conjunta, seguida del tiempo de ozonización. Para que el proceso sea óptimo se ha de trabajar con un 40% de humedad, un flujo de ozono de 1.8 g O₃/h y un tiempo de 30 minutos.

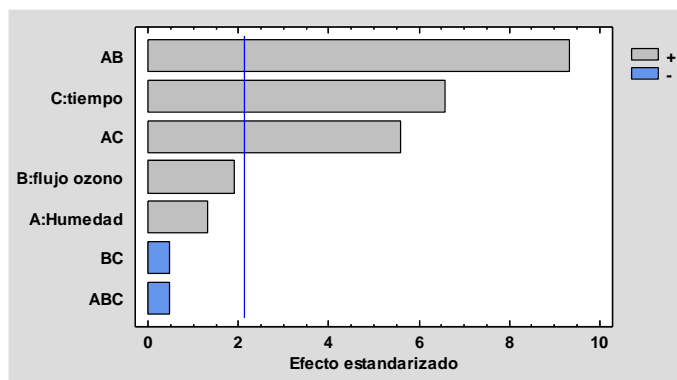


Figura 28. Diagrama de Pareto Estandarizada para el Consumo de ozono (g/g bagazo).

Cuando se analizan la recuperación de carbohidratos se ve que para la glucosa lo que más la influye es la combinación de humedad y flujo de ozono (**Figura 29**), al igual que en la recuperación de xilosa (**Figura 30**). En ambos casos para que la recuperación de carbohidratos sea lo mejor posible se ha de trabajar con las condiciones de 40% de humedad, un flujo de ozono de 1.8 g O₃/h y un tiempo de 30 minutos.

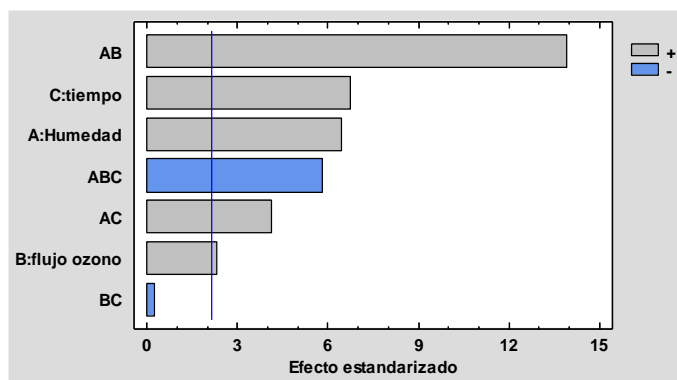


Figura 29. Diagrama de Pareto estandarizado para la recuperación de la Glucosa (%)

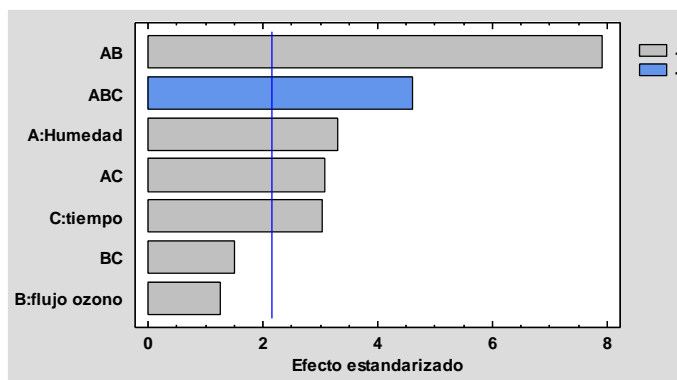


Figura 30. Gráfica de Pareto estandarizado para la recuperación de la Xilosa (%)

Analizando las figuras anteriores se concluye que para la recuperación de carbohidratos es muy importante la combinación de humedad y flujo de ozono, puesto que un aumento de humedad y de flujo de ozono conduce a una mayor recuperación de glucosa y de xilosa en el intervalo de trabajo, por lo que es razonable trabajar con el **40% de humedad y un flujo de ozono de 1.8 g O₃/h** y sólo quedaría por fijar si el tiempo de trabajo es de 15 o de 30 minutos. La recuperación de glucosa y xilosa a 15 minutos fue de 69.51% y 51.33% respectivamente y a 30 minutos fue de 70.59% y 52.19%. Estos datos señalan que aunque la ozonización dure 15 minutos más la diferencia de recuperación de carbohidratos no es significativa, por lo que el tiempo de ozonización óptimo es de **15 minutos** para el intervalo ensayado.

A continuación se muestra en la **Tabla 22** los valores de ajuste para todos los diagramas Pareto del diseño de experimentos, refiriéndose “A” a la humedad, “B” al flujo de ozono y “C” al tiempo. Los modelos estadísticos han sido ajustados a las variables de respuesta. Los modelos con P-valores por debajo de 0,05 indican que el modelo ajustado es estadísticamente significativo al 5,0% de nivel de significación. Estos valores han sido resaltados para su análisis.

Valor-P	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
Consumo	$2 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	10^{-4}	$6 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$
%Glucosa	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	10^{-3}	$8 \cdot 10^{-1}$	10^{-5}
%Xilosa	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-3}$	10^{-5}	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-4}$
%LAI	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-5}	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-4}$	10^{-5}	$8 \cdot 10^{-2}$
%LAS	10^{-5}	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-1}$	10^{-5}	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-5}
Oxálico	10^{-5}	10^{-1}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-1}$	10^{-2}
Acético	10^{-5}	$8 \cdot 10^{-1}$	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
Fenoles	$8 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$

Tabla 22. Valores Pareto para todas las variables de respuesta del diseño de experimentos.

Como se ve en la tabla anterior las interacciones entre los distintos factores controlables del sistema tienen una gran importancia ya que influyen en los datos de manera significativa. Ahora bien, si se analizan los valores-p de los estos factores por separado se comprueba que lo que más influye al sistema es la humedad del sólido, seguido del tiempo de operación.

También es interesante el R^2 , el cual muestra el porcentaje de variación en la respuesta que ha sido explicado por el modelo ajustado. El rango de valores de R^2 varía de 85,14% a 99,67%, lo que indica que el modelo tiene un buen ajuste y es posible obtener datos concluyentes sobre el sistema a analizar.

Si se analiza el punto óptimo según el análisis estadístico con una gráfica de deseabilidad (Figura 31) se ve que el óptimo del sistema es afín al 90% en las condiciones de 40 % de humedad, 1.8 g O_3 /h de flujo de ozono y un tiempo de 30 minutos.

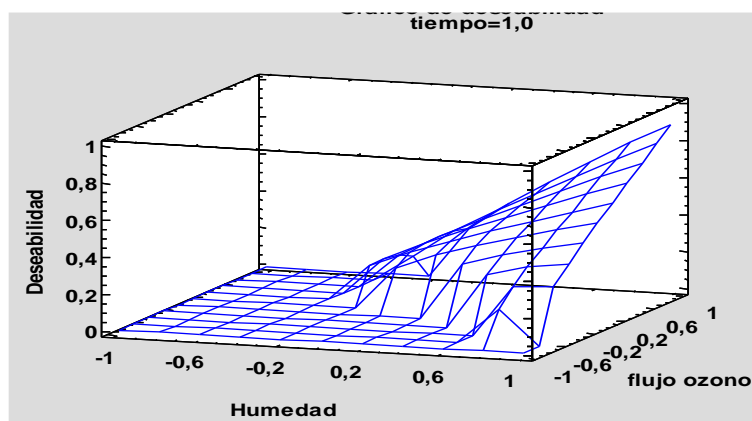


Figura 31. Gráfico de deseabilidad de las condiciones de operación

El **consumo de ozono** es uno de los datos a tener en cuenta ya que de él depende la **reducción de LAI** y el **aumento de LAS**. El consumo para la muestra de 15 minutos es de 0.0938 g/g bagazo y para la muestra de 30 minutos es de 0.1405 g/g bagazo. La muestra de 40% de humedad y un flujo de 1.8 g O_3 /h durante 30 minutos tiene un rendimiento mayor debido a que consume más ozono que la muestra de 15 minutos y si se compara la deslignificación para la muestra de 30 con la de 15 minutos se ve que la primera reduce la LAI un 71.21% y la de 15 un 63.93%. Aun así la **recuperación de carbohidratos** es parecida por lo que compensa ozonizar durante 15 minutos ya que aunque se reduca menos la lignina insoluble, los carbohidratos hidrolizables son prácticamente los mismos que en la muestra de 30 minutos. Respecto a los **inhibidores** si se compara las muestras de interés antes citadas se ve que para el experimento de 15 minutos se generaron un total de 0.0915 g/g bagazo de los cuales 0.0131 g/g bagazo corresponden a fenoles, 0.0511 g/g bagazo a oxálico y 0.0273 g/g bagazo a acético. Por otro lado, para la muestra de 30

minutos se generaron 0.0982 g/g bagazo totales de inhibidores de los cuales 0.0125 g/g bagazo corresponden a fenoles, 0.0593 g/g bagazo a oxálico y 0.0264 g/g bagazo a acético.

Comparando los valores se muestra que el consumo de ozono es menor en la muestra de 15 minutos en 0.047 g O₃/g bagazo y, aun así, tiene una recuperación de carbohidratos similar a la muestra de 30 minutos, a pesar de ser ligeramente menores en la muestra de 15 minutos ya que en el caso de la glucosa hay una diferencia de 1.08% y en el caso de la xilosa 0.86%. Por otro lado, la reducción de LAI y el aumento de LAS es menor a 15 min que a 30 min con una diferencia de 7.3% LAI y 5.7% LAS pero, como se ha visto, no afecta significativamente a la recuperación de carbohidratos en la hidrólisis enzimática. Por último se comparan la generación de inhibidores, éstos son menores en la muestra de 15 minutos frente a 30 minutos, aunque la disparidad es pequeña puesto que se diferencian en 0.0066 g inhibidores/g bagazo.

Por tanto, para finalizar, se concluye que el punto óptimo de trabajo en el intervalo de condiciones de operación estudiado se da a **40 % de humedad, 1.8 g O₃/h y 15 minutos**, el cual se compara en la **Tabla 23** con otros resultados previamente publicados sobre ozonización de este material.

Condiciones	Estudio	Referencia
		(Travaini et al., 2013)
Material	Bagazo de caña	Bagazo de caña
Humedad (%)	40	80
Flujo de ozono (g O ₃ /h)	1.8	2.0
Tiempo (min)	15.0	60.0
Deslignificación (%)	63.93	66.80
Recuperación de Glucosa (%)	69.50	42.00
Recuperación de Xilosa (%)	51.33	33.00
Consumo de ozono (g O ₃ /g MS)	0.094	0.120

Tabla 23. *Tabla comparativa sobre la ozonización de diversos materiales.*

En la tabla anterior se puede ver que para los casos de ozonización del bagazo se recupera más glucosa en la hidrólisis si se opera con menos porcentaje de humedad ya que para el 40% de humedad se obtiene un 69.50% de glucosa recuperable y, por el contrario, para un 80% sólo se consigue obtener un 42% de glucosa. Si bien para el caso del 40% basta con operar durante 15 minutos cuando se trabaja al 80% de humedad es necesario ozonizar durante 60 minutos para obtener una reducción de LAI en torno al 65%.

Capítulo 5

**CAMBIO DE ESCALA: PLANTA
PILOTO DE OZONOLISIS**

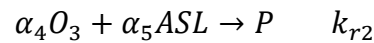
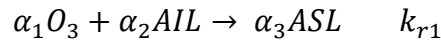
5.1. DIMENSIONADO DEL REACTOR DE PRETRATAMIENTO CON OZONO

5.1.1. Modelo general de diseño

García-Cubero et al., (2012) proponen un modelo para reproducir el comportamiento de la ozonólisis de paja de trigo y de centeno. Dicho modelo considera que el ozono sigue un modelo de flujo pistón dentro del reactor y el ozono sólo es consumido por la lignina, tanto la insoluble como la soluble existente en la biomasa. En dicho modelo no se han tenido en cuenta las reacciones de descomposición del ozono. El modelo propuesto considera que el mecanismo de reacción está integrado por 2 etapas que transcurren en serie, siendo éstas:

- Transporte de materia externa del O_3 gas hasta la superficie del sólido (el bagazo).
- Reacción química superficial del ozono con la lignina ácida soluble e insoluble.

Las reacciones químicas de la lignina insoluble (AIL) y la lignina soluble (ASL) con el ozono (O_3) siguen una cinética de segundo orden irreversible, siendo de primer orden respecto al ozono y a la lignina.



Donde α_i son los coeficientes estequiométricos aparentes y k_{r1} y k_{r2} son las constantes de reacción de segundo orden ($1/(h \%w/w)$). Las ecuaciones a aplicar al sistema son las siguientes:

Balance de materia al O_3 gas en el interior de la columna (fase global).

$$\frac{\partial C_{O_3}}{\partial t} = -u_g \frac{\partial C_{O_3}}{\partial z} + K_L a \left(C_{O_3} - \rho_{sol} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} C_{O_3}^S \right) \quad (2)$$

Balance de materia al O_3 gas en la superficie del sólido.

$$\rho_{sol} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial C_{O_3}^S}{\partial t} = K_L a \left(C_{O_3} - \rho_{sol} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} C_{O_3}^S \right) - \alpha_1 k_{r1} C_{O_3}^S C_{AIL} - \alpha_4 k_{r2} C_{O_3}^S C_{ASL} \quad (3)$$

Balance de materia para la lignina ácida insoluble.

$$\frac{\partial C_{AIL}}{\partial t} = -\alpha_2 k_{r1} C_{O_3}^S C_{AIL} \quad (4)$$

Balance de materia para la lignina ácida soluble:

$$\frac{\partial C_{ASL}}{\partial t} = \alpha_3 k_{r1} C_{O_3}^S C_{AIL} - \alpha_5 k_{r2} C_{O_3}^S C_{ASL} \quad (5)$$

Siendo las condiciones iniciales:

$$z = 0 \quad \forall t, C_{O_3} = C_{O_3,entrada}$$

$$t = 0 \quad \forall z > 0; C_{O_3}^S = 0, C_{AIL}^S = C_{AIL}^0, C_{ASL}^S = C_{ASL}^0$$

Donde ε es la porosidad del lecho, z es la distancia de la columna respecto a la entrada del gas, $K_L a$ es el coeficiente global de transferencia de materia, u_g es la velocidad del gas ozono, ρ_{sol} es la densidad del sólido, C_{O_3} es la concentración de ozono en la fase gas (mg/L) y $C_{O_3}^S$ es la concentración de ozono en la superficie del sólido (g ozono/100 g de sólido seco).

Al no existir valores de cinética para el bagazo de caña en la bibliografía consultada, se va a dimensionar el reactor con los valores obtenidos para la paja de centeno y de trigo por García-Cubero et al., (2012), siendo éstos los expuestos en la **Tabla 24**. Previsiblemente los parámetros cinéticos reales del bagazo de caña no difieren notablemente de los encontrados para la caja de centeno y trigo.

	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	k_{r1}	k_{r2}
Centeno	1	7.7	3.2	1	0.18	259	129
Trigo	1	5.2	2.9	1	0.26	188	107

Tabla 24. Parámetros ajustados para el estudio del pretratamiento de las reacciones de ozono.

5.1.2. Simplificaciones del modelo general

Con la finalidad de simplificar el modelo general y analizar cuál es la etapa controlante se van a calcular las resistencias que suponen las 2 etapas implicadas: el transporte de materia externo y la reacción química superficial. Para ello se evalúan ambas velocidades.

$$r_{TME} = K_L a \left(C_{O_3} - \rho_{sol} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} C_{O_3}^S \right) \quad (6)$$

$$r_{RQ} = \alpha_1 k_{r1} C_{O_3}^S C_{AIL} + \alpha_4 k_{r2} C_{O_3}^S C_{ASL} \quad (7)$$

En régimen estacionario se cumple que $r_{TME} = r_{RQ} = r_{global}$, por lo que igualando (6) y (7) y despejando $C_{O_3}^S$ se obtiene:

$$C_{O_3}^S = C_{O_3} \frac{K_L a}{\left(\alpha_1 k_{r1} C_{AIL} + \alpha_4 k_{r2} C_{ASL} + K_L a \rho_{sol} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)} \quad (8)$$

Por último se sustituye (8) en (7) para llegar a la expresión de la velocidad global de reacción:

$$r_{global} = \frac{C_{O_3}}{\left(\frac{1}{K_L a} + \frac{\rho_{sol} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}}{\alpha_1 k_{r1} C_{AIL} + \alpha_4 k_{r2} C_{ASL}} \right)} \quad (9)$$

Donde la resistencia a la transferencia de materia externa (R_{TME}) y la resistencia a la reacción química superficial (R_{RQ}) son los dos términos del denominador de la expresión de la velocidad global de reacción:

$$R_{TME} = \frac{1}{K_L a} \quad (10)$$

$$R_{RQ} = \frac{\rho_{sol} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}}{\alpha_1 k_{r1} C_{AIL} + \alpha_4 k_{r2} C_{ASL}} \quad (11)$$

5.1.3. Cálculo del volumen del reactor de la planta piloto

a. Conversión del ozono y de la lignina

Lo primero es saber cuál ha sido la conversión obtenida de ozono en el reactor del laboratorio en las condiciones de trabajo. Se sabe que entra un flujo de 1.8 g O₃/h (2.7%w/w), en cada carga se introducen 4.6 g de bagazo seco y el consumo de ozono es de 0.094 g O₃/g MS (1.73 g O₃/h, 2.59 %w/w).

$$X_{O_3} = \frac{C_{O_3,0} - C_{O_3}}{C_{O_3,0}} \quad (12)$$

Donde X_{O_3} es la conversión de ozono dentro de la columna, $C_{O_3,0}$ es la concentración ozono a la entrada y C_{O_3} es la concentración de ozono a la salida. Sustituyendo los valores en (12) se obtiene una **conversión del 96.09 %w/w**.

Una vez que se tiene la conversión se puede saber la concentración de LAI y LAS final con las ecuaciones (13) y (14), puesto que se sabe que la lignina insoluble inicial es un 20.47 %w/w y la lignina soluble inicial es un 6.23 %w/w. Las concentraciones obtenidas se muestran en la tabla **Tabla 25**.

$$C_{AIL} = C_{AIL0} - C_{O_3,0} * X_{O_3} * \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \quad (13)$$

$$C_{ASL} = C_{ASL0} - C_{O_3,0} * X_{O_3} * \frac{\alpha_5}{\alpha_4} \quad (14)$$

Datos de:	C_{AIL} (%w/w)	C_{ASL} (%w/w)
Centeno	0,49	5,76
Trigo	6,98	5,56

Tabla 25. Concentración final de lignina insoluble y de lignina soluble calculada a partir de los datos bibliográficos.

b. Cálculo de la etapa controlante

Para simplificar los cálculos se va a comprobar que controla la reacción de ozono con la lignina. Se ha estimado en base a datos bibliográficos un coeficiente de transferencia de materia ($K_L a$) de 1000 h^{-1} y se han calculado experimentalmente la densidad de bagazo (300 g/L) y la porosidad del lecho (0.4). Con estos datos junto con los expuestos en la **Tabla 24** y en la **Tabla 25** se calculan las resistencias.

En la **Tabla 26** se muestran los valores obtenidos en cada caso para cada resistencia. Lo que se puede comprobar es que la resistencia de la reacción química es mucho mayor que la resistencia a la transferencia de materia, la cual puede ser despreciada en los cálculos de dimensionado a partir de los datos bibliográficos (García-Cubero et al., 2012).

	TME	% TME	RQ	% RQ
Centeno	0,001	0,19	0,517	99,81
Trigo	0,001	0,42	0,236	99,58

Tabla 26. Coeficientes de resistencia y su porcentaje de contribución calculados con los datos de bibliografía.

c. Cálculo del volumen del bagazo

Debido a que sólo controla la reacción química superficial, el modelo del reactor se asemeja a un modelo flujo pistón (PF). La ecuación de diseño de PF se muestra a continuación:

$$\tau = \frac{V}{Q} = C_{O_3,0} \int_0^{X_{O_3}} \frac{dX_{O_3}}{(-r_{O_3})} \quad (15)$$

Donde V es el volumen de bagazo dentro de la columna (L), Q el caudal de aire que entra al sistema (L/h) y $(-r_{O_3})$ es la velocidad de desaparición de

ozono medida en condiciones superficiales (válido al no existir limitación al TME):

$$-r_{O_3} \approx -r_{O_3}^S = \alpha_1 k_{r1} C_{O_3}^S C_{AIL} + \alpha_4 k_{r2} C_{O_3}^S C_{ASL} \quad (16)$$

En la ecuación (16) se asume que $C_{O_3,G} = C_{O_3,S}^S$, donde $C_{O_3,G}$ es la concentración de ozono en la fase gas y $C_{O_3,S}^S$ es la concentración de ozono en la superficie de la partícula de bagazo.

Si se combinan la ecuación (15) y (16) se obtiene la expresión (17):

$$\tau = C_{O_3,0} \int_0^{X_{O_3}} \frac{dX_{O_3}}{\alpha_1 k_{r1} C_{O_3,S} C_{AIL} + \alpha_4 k_{r2} C_{O_3,S} C_{ASL}} \quad (17)$$

Por último, si se sustituyen las ecuaciones (12), (13) y (14) en la (17) se obtiene una integral que sólo depende de la conversión y, por tanto, integrable.

$$\tau = \int_0^{X_{O_3}} \frac{dX_{O_3}}{\alpha_1 k_{r1} (1 - X_{O_3}) (C_{AIL0} - C_{O_3,0} X_{O_3} \frac{\alpha_2}{\alpha_1}) + \alpha_4 k_{r2} (1 - X_{O_3}) (C_{ASL0} - C_{O_3,0} X_{O_3} \frac{\alpha_5}{\alpha_4})} \quad (18)$$

Sustituyendo los valores e integrando se obtienen los resultados que se muestran en la **Tabla 27**, sabiendo que el caudal de aire es de 60 L/h.

	τ (h)	V (cm ³)
Centeno	1.97*10 ⁻³	118.02
Trigo	1.32*10 ⁻³	79.30

Tabla 27. Tiempo de residencia y volumen de bagazo calculado con los datos de bibliografía.

El reactor de laboratorio donde se hicieron los experimentos tiene un volumen de 94.25 cm³, por lo tanto, en vista de los volúmenes obtenidos con los datos de centeno y trigo se eligen los **datos del centeno** para los cálculos debido a que el volumen obtenido con las concentraciones de los distintos compuestos del bagazo es mayor que el del laboratorio (94.25 cm³), lo cual permite un dimensionamiento conservativo. Por tanto el **volumen de bagazo** dentro del reactor es **118.02 cm³**.

d. Escalado de la planta piloto

Se va a diseñar una planta piloto que trabaje con un flujo de bagazo de **10 kg/h al 40 % de humedad**. Las premisas del escalado se basan en admitir unas **pérdidas del 10%** del flujo másico de entrada al reactor, un tiempo de reacción optimizado experimentalmente de 15 minutos y un tiempo de carga y descarga de 15 minutos cada uno, por lo que **cada ciclo** de trabajo es de **45 minutos**. En la **Tabla 28** se muestran todos los parámetros de operación.

PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA PLANTA PILOTO	
Flujo másico total (kg/h)	10
Flujo másico real (kg/h)	9
Tiempo por ciclo (h)	0.75
Número de ciclos	10
Carga de bagazo cada ciclo	6.75

Tabla 28. Parámetros de operación de la planta piloto de pretratamiento de ozono.

Para hacer el cambio de escala desde el laboratorio a la planta piloto se precisa del peso de bagazo por carga y el volumen de lecho del reactor en el laboratorio, siendo éstos 7.67 g/carga y 94.25 cm³, respectivamente. Dividiendo ambos valores se obtiene la **relación masa por carga y volumen**¹ necesaria para realizar el cambio de escala. Dicha relación toma un valor de **65 kg/carga/m³**.

Al fijar el flujo másico de bagazo en 10 kg/h y un tiempo de ciclo de 45 minutos, se sabe la carga másica de bagazo en la planta piloto (Tabla 28), la cual es de 6.75 kg por carga. Si se considera constante la relación masa por carga y volumen de reactor a nivel laboratorio (65 kg/carga/m³) se puede obtener el volumen de lecho necesario para el reactor de la planta piloto, siendo éste de **115.5 dm³**.

En la **Tabla 29** se muestra la relación que existe entre flujo másico y volumen, junto con el volumen necesario para operar en la planta piloto a diseñar.

ESCALADO DE PLANTA	
Relación masa por carga y volumen (kg/carga/m ³)	65
Volumen bagazo en planta piloto (dm ³)	115.5

Tabla 29. Escalado del volumen para la planta piloto.

Así pues, se concluye que el volumen útil de la columna de la planta piloto es de **115.5 dm³**, con un diámetro de 35 cm y un altura de 135 cm, donde se tratarán **10 kg/h** de bagazo de caña humedecido al 40%.

Por último queda saber cuál es el **flujo de aire necesario** que entrará al sistema. Considerando el mismo tiempo de residencia que el del laboratorio, $1.97 \cdot 10^{-3}$ h, el flujo de aire entrante es de **58.7 m³/h**.

¹ Ver ANEXO I: CÁLCULOS

5.2. SELECCIÓN DE EQUIPOS COMERCIALES

5.2.1. Generación de ozono

La ozonización de la planta piloto necesita un flujo de aire de 58.7 m³/h con un 2.7 %w/w de ozono o, lo que es lo mismo, necesita 1.76 kg O₃/h.

En el apartado **SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS** se ha decidido que la planta piloto de ozono trabajará con un *generador de ozono de corona tipo tubo* debido a que los datos recogidos en el laboratorio se obtuvieron con este tipo de generador de ozono y porque es el más utilizado ya que produce ozono de forma rápida y en la cantidad suficiente a la vez que consume poca energía.

El equipo comercial elegido para generar ozono es el modelo **OZAT CFV-10** de la casa **Ozonía** (Figura 32). En la **Tabla 30** se muestran las especificaciones de este equipo².

Parámetro técnico	Valor para CFV-10
Gas usado	Aire
Flujo de gas necesario (Nm ³ /h)	120
Producción de ozono (kg/h)	4.65
Presión del gas de entrada (barg)	3 – 8
Presión del gas de salida (barg)	1.5
Agua de refrigeración (m ³ /h)	11.5
Presión del agua (barg)	2 – 6
Temperatura del agua (°C)	20
Consumo de energía (kW)	78
LxHxW (mm)	2900 x 2000 x 1900
Peso (kg)	~2050

Tabla 30. Parámetros técnicos del equipo OZAT CFV-10.

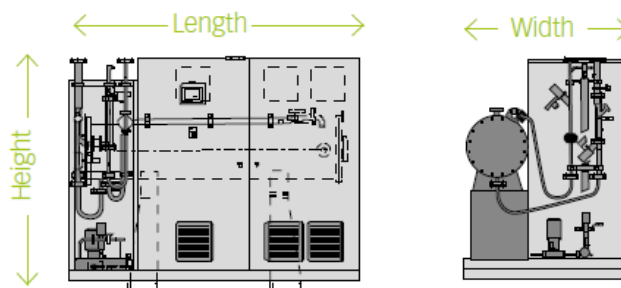


Figura 32. Esquema del equipo OZAT CFV-05 de la casa Ozonía.

² Ver ANEXO II: HOJAS DE ESPECIFICACIONES.

5.2.2. Destrucción de ozono

La destrucción del ozono sobrante de la reacción con el bagazo es necesaria debido a que el ozono no se puede verter a la atmósfera directamente. Según el estudio para el cálculo del volumen de la planta piloto, el ozono reaccionado es del 96.09% por lo que de media sale del reactor **68.86 g O₃/h.**

En la sección de destructores de ozono en la **SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS** se ha elegido el *destructor termo-catalítico* porque necesita una potencia menor que los otros tipos de destructores.

El equipo elegido para la planta piloto es el modelo **KK70** de la casa **Kaufmann Umwelttechnik e.K.** (Figura 33). En la **Tabla 31** se especifican los parámetros técnicos de este modelo³.

Parámetro técnico	Valor para KK70
Flujo de gas máximo (Nm ³ /h)	70
Caída de presión (mbar)	5
Temperatura de trabajo (°C)	40 - >100
Calor eléctrico (kW)	1
Presión de trabajo	atmosférica
Tipo de gas	Aire ozonizado
Catalizador	Óxido de cobre-manganeso
DxH (mm)	370 - 1100
Peso (kg)	65

Tabla 31. Parámetros técnicos del equipo KK70.

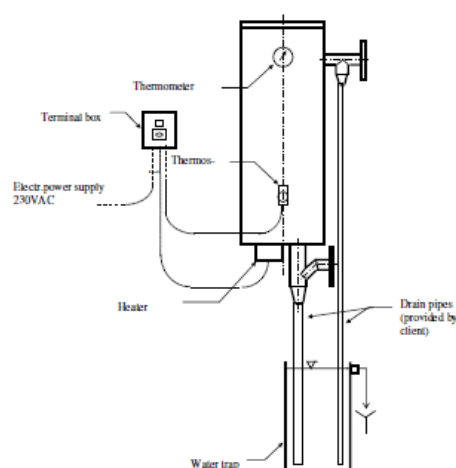


Figura 33. Esquema del equipo KK70 de la casa Kaufmann Umwelttechnik e.K

³ Ver **ANEXO II: HOJAS DE ESPECIFICACIONES.**

5.2.3. Transporte de sólidos

a. Carga de sólidos al reactor

El sistema de carga de sólidos al reactor debe soportar 6.75 kg por carga puesto que el sistema trabaja con un flujo másico de 10 kg de bagazo por hora. En el apartado **SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS** se ha elegido introducir el bagazo a través de un sistema de vibración y cinta transportadora para que las virutas del mismo no se apelmacen dentro del sistema ya que el tamaño de la partícula es de 0.7 mm.

Para la planta piloto se ha elegido cargar con los sólidos con un elevador de banda modelo TKT-200 de la casa +Kepak (Figura 34). En la Tabla 32 se muestran las características del elevador.⁴

Parámetro técnico	Valor para TKT-200
Altura de descarga (H) (mm)	1000 – 3500
Ancho de banda (A) (mm)	200 – 300
Diámetro del tambor motriz (mm)	1000
Diámetro del tambor tensor (mm)	1000
Motorización	Extrema (vertical)
Velocidad (metro/minuto)	2.5 – 20
Bastidor	Hierro / Inox
Capacidad de la tolva (L)	150 – 200
Pies	Estructura soporte sobre ruedas

Tabla 32. Parámetros técnicos del equipo TKT-200.

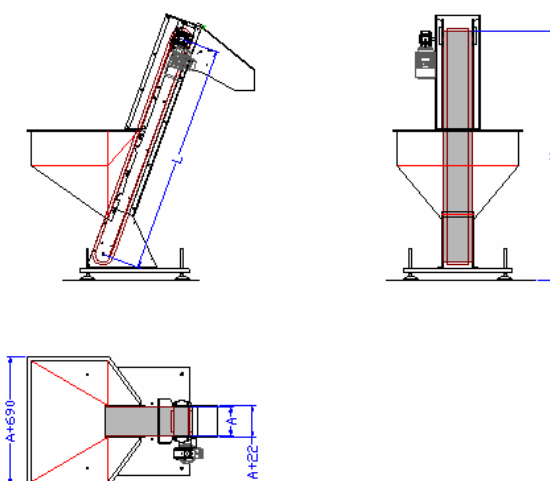


Figura 34. Esquema del equipo TKT-200 de la casa +Kepak.

⁴ Ver ANEXO II: HOJAS DE ESPECIFICACIONES.

b. Descarga de sólidos

Al igual que el sistema de carga, el sistema de descarga de sólidos debe soportar 6.75 kg de bagazo en cada descarga, los cuales serán trasladados a un depósito de almacenamiento. En la sección **SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS** se ha elegido trabajar con una *cinta transportadora* para evitar que el sólido se apelmace.

Para la descarga de sólidos del reactor en la planta piloto se ha elegido trabajar con el modelo **TKR-03** de la casa **+Kepak** (Figura 35). En la **Tabla 33** se muestran las características de este tipo de transportador.⁵

Parámetro técnico	Valor para TKT-03
Longitud entre centros de tambores (L) (mm)	250 - 5600
Ancho de banda (A) (mm)	60 - 300
Diámetro de tambor motriz (mm)	40
Diámetro de tambor tensor (mm)	25
Motorización	Central
Velocidad (metros/minuto)	2.5 - 50
Bastidor	Aluminio / Inox
Guías laterales	Fijas o regulables
Capacidad de carga máxima (kg)	10
Pies	Regulables \pm 50 mm

Tabla 33. Parámetros técnicos del equipo TKT-03.

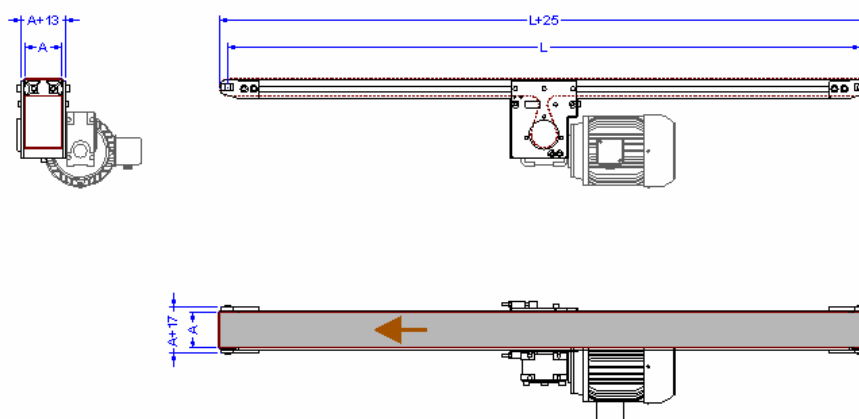


Figura 35. Esquema del equipo TKR-03 de la casa +Kepak.

⁵ Ver **ANEXO II: HOJAS DE ESPECIFICACIONES**.

5.3. ANÁLISIS DE COSTES

Para el análisis de costes económicos de la planta piloto de ozonización del bagazo de caña se ha seguido el método de los factores de Lang y el método ISBL-OSBL para comparar el coste total de la planta calculados por distintos métodos (Coulson and Richardson , 2005).

5.3.1. Coste de los equipos

En el balance económico se han tenido en cuenta el generador de ozono, el destructor de ozono y las cintas transportadoras puesto que son los equipos de más valor monetario. Los costes de los equipos, mostrados en la **Tabla 34**, han sido consultados a los distribuidores para realizar un balance económico fiable.

Equipo	Precio (€)
Generador de ozono CFV-10	50.000
Destructor de ozono KK70	12.000
Cintas transportadoras TKT-200 y TKT-03	2.500
Coste total de los equipos	64.500

Tabla 34. Precio de los equipos de la planta de ozonización.

5.3.2. Balance económico

A partir de los costes de los equipos se ha podido calcular el coste total de la planta, así como otros datos de interés, como son el margen de ganancias anuales y la rentabilidad de la misma.

Para realizar el balance económico se plantean **dos escenarios**, el primero en el que el producto de venta es el **bagazo de caña ozonizado** como suplemento alimenticio en animales de granja y el segundo es con la venta del **bioetanol** teórico formado en la fermentación de los azúcares liberados del bagazo.

a. Coste Total de Inversión

Se va a calcular el Coste Total de Inversión (CTI) de la planta a través del método de los factores de Lang y el método ISBL-OSBL para comprobar que ambos dan un Coste Total de Inversión similar y proporcionan fiabilidad en la estimación.

➤ Método de los factores de Lang

Este método dicta que se puede calcular directamente el CTI a partir del Coste de los Equipos (CE), puesto que supone que **el CTI es 2 – 2.5 veces mayor que el CE**, siendo el número que multiplica al CE el denominado *factor de Lang*.

En este caso el coste de los equipos considerados en este estudio es de 64.500 €, por lo que el CTI se encuentra entre los 129.000 y 161.250 €. En este caso se ha elegido un factor de Lang de **2.3**, obteniendo un **Coste Total de Inversión** de **150.000 €**.

A partir de este coste se estiman los costes de operación de la planta en **21.000 €**, los costes de puesta en marcha alcanzan un valor de **10.500 €** y, por tanto, los costes fijos de inversión se valoran **105.000 €**.

En la **Tabla 35** se muestra un resumen de los costes obtenidos a través del método de los factores de Lang.

COSTE DE LOS EQUIPOS	64.500 €
COSTE FIJO DE LA INVERSIÓN	105.000 €
COSTE DE OPERACIÓN DE LA PLANTA	21.000 €
COSTE DE PUESTA EN MARCHA	10.500 €
COSTE TOTAL DE INVERSIÓN	150.000 €

Tabla 35. Relación de costes de inversión de la planta piloto de ozonización en € calculados por el método de los factores de Lang.⁶

➤ *Método ISBL-OSBL*

Para calcular el TIC a través de este método se necesitan calcular los **Costes Fijos de Inversión (CFI)**, los cuales engloban el coste de la instalación montaje y puesta en marcha de la planta.

El Coste Total de Inversión se obtiene con el método ISBL-OSBL a través de la determinación del resto de costes, siendo éstos los costes fijos relacionados con el mantenimiento de la planta y el sueldo y los costes variables, los cuales engloban el gasto energético y de servicios.

Los **costes directos (CD)** incluyen el precio de los equipos (**64.500 €**) más la instrumentación y la planta fuera de los límites de batería (**29.025 €**), haciendo un total de **93.525 €**.

Los **costes indirectos (CI)** se valoran en **23.381 €**, puesto que contabilizan gastos de ingeniería, diseño, administrativos, inspecciones (**4.676 €**) y un posible gasto para eventualidades (**18.705 €**).

La suma de los costes directos y los costes indirectos representan la inversión en capital fijo de la planta piloto, siendo este coste de **116.906 €**.

⁶ Ver **ANEXO I: CÁLCULOS** para saber cómo han sido calculados estos valores económicos

Por último se valoran los costes de operación de la planta en **23.381 €** y un coste inicial en la puesta en marcha de **11.961 €**.

El presupuesto total de la planta piloto de ozonización sería de **151.981 €**. En la **Tabla 36** se muestra un resumen de todos los costes descritos con anterioridad.

COSTES DIRECTOS	93.525 €
ISBL	64.500 €
OSBL	29.025 €
COSTES INDIRECTOS	23.381 €
OWC	4.676 €
CO	18.705 €
COSTE FIJO DE LA INVERSIÓN	116.906 €
COSTE DE OPERACIÓN DE LA PLANTA	23.381 €
COSTE DE PUESTA EN MARCHA	11.691 €
COSTE TOTAL DE INVERSIÓN	151.978 €

Tabla 36. Relación de costes de inversión de la planta piloto de ozonización en € calculados por el método ISBL-OSBL.⁷

➤ *Comparación de ambos métodos*

Los costes calculados por el método de Lang y el método de ISBL-OSBL son del mismo orden puesto que en el primero se obtiene un CTI de 150.000 € frente a los 151.978 € que se obtienen en el segundo método.

Como ambos métodos convergen en una solución parecida se llega a la conclusión de que los costes calculados son fiables para una primera estimación del balance económico.

Por tanto como ambos métodos proporcionan una información parecida se elige analizar la viabilidad económica de la planta con los resultados obtenidos del **método de los factores de Lang**.

b. Escenario 1: Venta del bagazo de caña ozonizado

Lo primero que se va a detallar es el precio de compra de las materias primas, así como los precios de venta de los productos con la finalidad de poder realizar a continuación un balance de costes y un flujo de caja.

⁷ Ver **ANEXO I: CÁLCULOS** para saber cómo han sido calculados estos valores económicos,

En la **Tabla 37** se muestra el balance de costes detallado siendo la materia prima el bagazo de caña sin ozonizar y el producto el bagazo de caña ozonizado.

	Flujo (kg/h)	Coste (€/kg)	Coste (€/año)
MATERIAS PRIMAS			
Bagazo sin ozonizar	10	0.02	1.600
PRODUCTOS			
Bagazo ozonizado	10	1.00	80.000

Tabla 37. Balance de costes para las materias primas y productos del Escenario 1.

Según Azeus Machinery Co.ltd, (2010) el **precio del bagazo de caña** sin ozonizar es de 0.020 €/kg. El **precio del bagazo ozonizado** se ha estimado en 1 €/kg, según lo consultado en diversas fuentes bibliográficas.

Considerando que la planta opera unas 8000 horas al año, fijando una amortización de los equipos y la propia planta piloto a 10 años y aplicando un impuesto típico del 20%, se puede determinar los flujos de caja, los cuales están expuestos en el **ANEXO I: CÁLCULOS**.

En la **Figura 36** se muestra el gráfico del flujo de caja a 10 años. Como se puede ver este escenario es **económicamente viable**, amortizando la inversión inicial en el **quinto año** desde el inicio de la planta, con una **rentabilidad del 25%** respecto a la inversión inicial. Por otro lado, el **VAN** es positivo con el valor **36.400 €** y la **tasa interna de rentabilidad (TIR)** es **17.5%**.

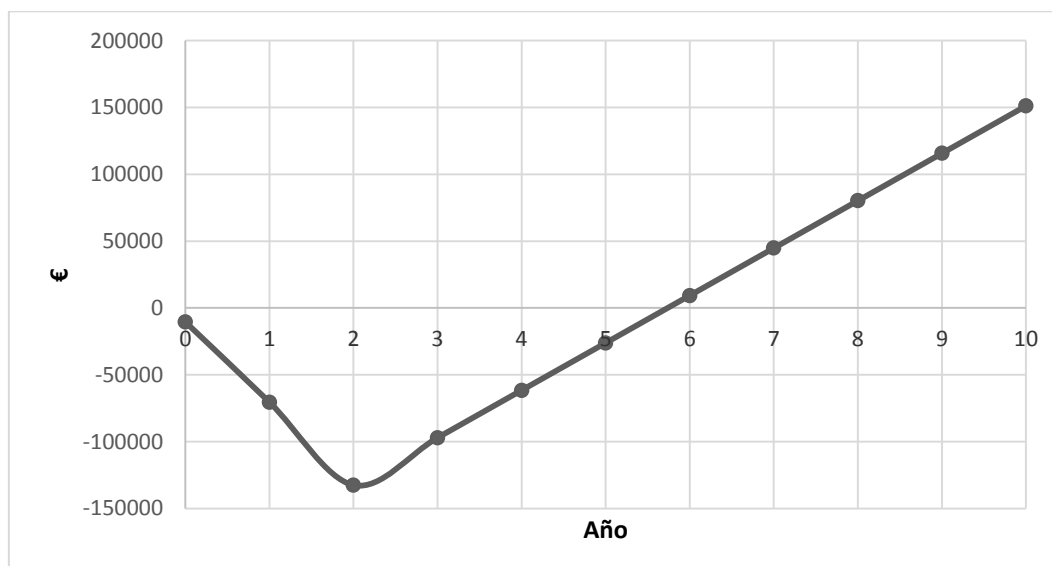


Figura 36. Flujo de caja acumulado en función del tiempo de amortización en el Escenario 1.

Para complementar estos resultados se ha realizado un análisis de sensibilidad para comprobar la influencia del precio del bagazo de caña como materia prima y del precio de venta del bagazo ozonizado. Estos resultados se muestran en la **Figura 37**.

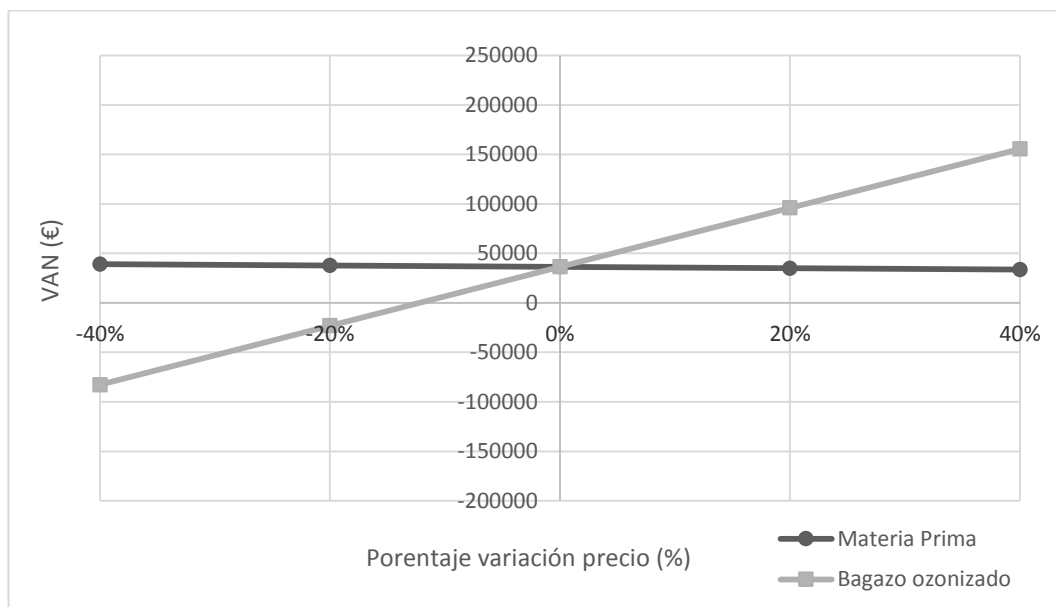


Figura 37. Estudio de la sensibilidad económica en función de la variación de los precios de las materias primas y productos del Escenario 1.

Como es de esperar, el precio de compra del bagazo de caña como materia prima no afecta de manera significativa a los beneficios obtenidos debido a que su valor monetario es bajo. Por el contrario, la rentabilidad de la planta es muy sensible al precio del producto puesto que si el precio aumenta, las ganancias aumentan de forma significativa y si el precio del bagazo ozonizado disminuye conlleva la inviabilidad de la planta a partir de una bajada del 12% respecto al precio fijado en este estudio.

c. Escenario 2: Venta del bioetanol

Lo primero que se va a detallar es el precio de compra de las materias primas, así como los precios de venta de los productos con la finalidad de poder realizar a continuación un balance de costes y un flujo de caja.

En la **Tabla 38** se muestra el balance de costes detallado siendo la materia prima el bagazo de caña sin ozonizar y el producto el bioetanol teórico posible que se puede obtener a partir de la hidrólisis de los azúcares fermentables del bagazo. En base a datos bibliográficos se ha estimado una relación de generación de bioetanol de 20 g de bioetanol por cada 100 g de bagazo (Cardona et al., 2010).

	Flujo (kg/h)	Coste (€/kg)	Coste (€/año)
MATERIAS PRIMAS			
Bagazo sin ozonizar	10	0.02	1.600
	Flujo (L/h)	Coste (€/L)	Coste (€/año)
PRODUCTOS			
Bioetanol	2.53	0.5	10.139

Tabla 38. Balance de costes para las materias primas y productos del Escenario 2.

Según Azeus Machinery Co.ltd, (2010) el **precio del bagazo de caña** sin ozonizar es de 0.020 €/kg. El **precio del bioetanol** se ha estimado en 0.5 €/kg, según lo consultado en U. S. Department of Energy, (2016).

Considerando que la planta opera unas 8000 horas al año, fijando una amortización de los equipos y la propia planta piloto a 10 años y aplicando un impuesto del 20%, se puede determinar los flujos de caja, los cuales están expuestos en el **ANEXO I: CÁLCULOS**.

En la **Figura 38** se muestra el gráfico del flujo de caja a 10 años. Como se puede ver este escenario es **inviabile económicamente**, puesto que según los datos económicos no son capaces de amortizar la inversión inicial y se pierde dinero conforme avanza el tiempo. Por otro lado, el **VAN** es negativo con el valor **-222.678,24 €** y la **tasa interna de rentabilidad (TIR)** es **inferior a cero**.

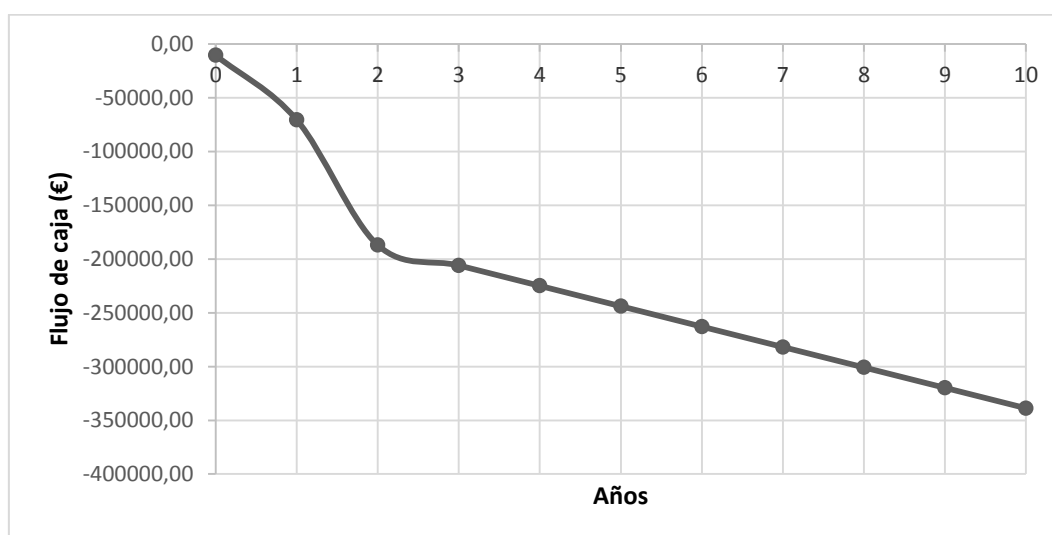


Figura 38. Flujo de caja acumulado en función del tiempo de amortización en el Escenario 2.

Para complementar estos resultados se ha realizado un análisis de sensibilidad para comprobar la influencia del precio del bagazo de caña como materia prima y del precio de venta del bioetanol. Estos resultados se muestran en la **Figura 39**.

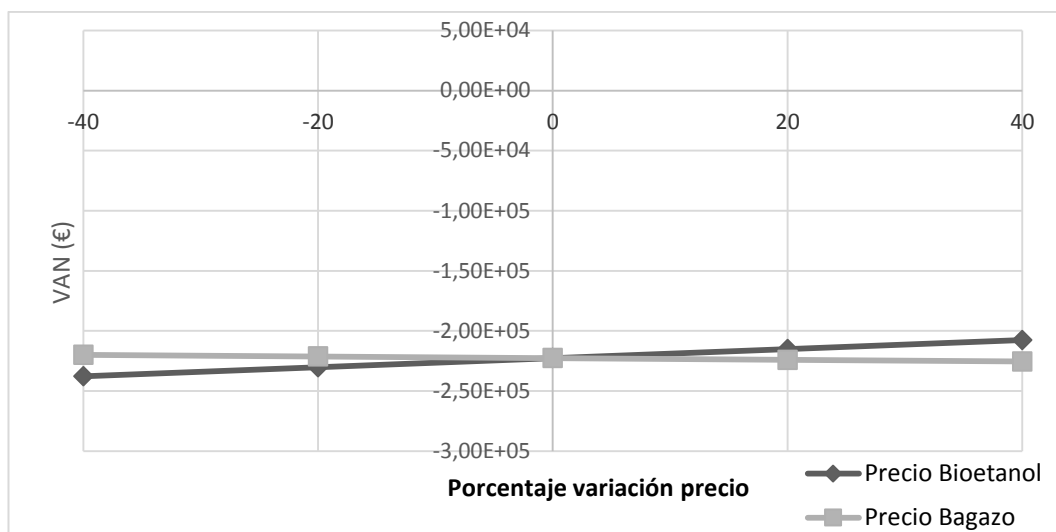


Figura 39. Estudio de la sensibilidad económica en función de la variación de los precios de las materias primas y productos del Escenario 2.

Aunque este escenario económico es inviable, es lógico que el precio de compra del bagazo de caña como materia prima no afecte de manera significativa a las ganancias obtenidas debido a que su valor monetario es bajo. Por el contrario, la rentabilidad de la planta es muy sensible al precio del producto puesto que si el precio aumenta las pérdidas económicas disminuyen de manera importante y si el precio del bioetanol disminuye conlleva a unas pérdidas monetarias mayores.

Para que este escenario económico fuera económicamente viable se precisa que el **precio del bioetanol** sea mayor de **3.45 €/L** para que la planta piloto tenga ganancias, es decir, el precio del bioetanol tendría que aumentar en un 700%.

Otra opción para que la obtención de bioetanol sea **viable económicamente** es obtener una **subvención del 25%** sobre el CTI (**37.500 €**) todos los años para que la planta se rentabilice al **sexto año** con un VAN del **20.900€** y un TIR del **23%**.⁸

5.4. ESTUDIO DE SEGURIDAD

Debido a que la planta piloto trabaja con ozono y bagazo de caña hay que tomar las medidas de seguridad pertinentes para minimizar al máximo los posibles riesgos tanto por el uso del gas ozono como la operación de manejo de sólidos.

⁸ Ver **ANEXO I: CÁLCULOS** para ver el flujo de caja con la subvención

5.4.1. Ozono

Para trabajar con ozono se precisan diversas medidas de protección debido a que es un gas tóxico y corrosivo. Para operar de manera segura con el ozono se han de seguir las pautas dadas por el **Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo**⁹, las cuales se muestran a continuación.

a. Peligros y prevención

➤ *Incendio*

El peligro que existe es que el ozono, aunque no es combustible, facilita la combustión de otras sustancias.

Para prevenir el incendio no hay que trabajar cerca de las llamas, ni producir chispas o fumar en presencia del ozono, así como no poner en contacto con combustibles.

➤ *Explosión*

El ozono al facilitar la combustión de otras sustancias puede derivar a la explosión de los componentes inflamables.

Para prevenir la explosión en un sistema cerrado se ha de tener un sistema de ventilación adecuada y equipos eléctricos y de alumbrado a prueba de explosión.

➤ *Exposición al ozono*

En caso de **inhalación** se puede tener dolor de cabeza o garganta, tos, jadeos y dificultad para respirar. Para evitar respirar el ozono se precisa de un sistema de ventilación, un sistema de extracción y/o una protección adecuada. Si se respira inmediatamente proporcionar aire limpio y reposo.

En caso de **contacto con la piel** si el ozono está en estado líquido la piel se congela. Para evitar la congelación se han de utilizar guantes aislantes de frío. Si entran en contacto hay que aclarar la zona afectada con abundante agua y no quitar la ropa.

En caso de **contacto con los ojos** el ozono puede provocar enrojecimiento de los mismos, así como que duelan. Para prevenir el contacto se han de utilizar pantallas faciales o protección ocular combinada con protección respiratoria. Si entran en contacto hay que aclarar los ojos con abundante agua durante varios minutos.

⁹ Ver ANEXO III: HOJAS DE SEGURIDAD

En todos los casos si el ozono se respira o se pone en contacto con la piel o los ojos se ha de proporcionar asistencia médica de forma inmediata.

➤ *Derrame o fuga del ozono*

Por otro lado si se producen **derrames o fugas** de ozono se ha de evacuar la zona de peligro inmediatamente, ventilar la zona afectada y utilizar un traje de protección química, junto con un equipo autónomo de respiración.

b. Envasado y etiquetado

El ozono ha sido clasificado a través del Sistema Mundialmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químico (GHS). Los indicadores del ozono son las siguientes:

- Peligroso.
- Puede provocar o agravar un incendio (comburente).
- Mortal si se inhala.
- Provoca irritación ocular.
- Provoca daños en los pulmones si es inhalado.
- Provoca daños en los pulmones tras exposiciones prolongadas o repetidas si se inhala.

La clasificación GHS reparte los pictogramas de los que dispone en función de los indicadores del compuesto químico en cuestión. Todos los recipientes que almacenen el compuesto químico de interés, en este caso el ozono, han de ser etiquetados según marca la clasificación vigente.

c. Límites de exposición (TLV)

En función del trabajo en el que el ozono esté implicado tiene un límite de concentración en la atmósfera, el cual no se debe sobrepasar para no correr el riesgo de sufrir alguno de los peligros señalados en los apartados anteriores. A continuación se exponen, en la **Tabla 39**, los límites de exposición de ozono.

	Límite de exposición como TWA	
	(ppm)	(mg/m ³)
Trabajo ligero	0.1	0.2
Trabajo moderado	0.08	0.16
Trabajo pesado	0.05	0.1
Trabajo pesado, moderado o ligero menor o igual a 2 horas	0.2	0.4

Tabla 39. Valores límite (TLV) del ozono en función del trabajo a realizar (TWA = 8 horas/turno).

5.4.2. Manejo de sólidos

Este apartado va a abordar el manejo de sólidos en dos vías diferentes: la primera consta del **manejo manual** de las cargas sólidas y el segundo consiste en el **manejo automático** de las cintas transportadoras.

a. Manejo de sólidos de forma manual

La normativa que rige este apartado es el Real Decreto 487/1997, de 14 de abril, sobre las disposiciones mínimas relativas a la manipulación manual de cargas que entrañe riesgos, en particular dorsolumbares, para los trabajadores.

En el manejo manual de cargar siempre existe un riesgo de salud debido a que se pueden provocar lesiones musculares a la hora de recoger el sólido. Para evitar las posibles lesiones el RD 487/1997, de 14 de abril, dicta las siguientes **medidas preventivas**:

- Disponer las cargas en palés.
- Utilizar carretillas elevadoras.
- Utilizar grúas puente, móviles o pórtico.
- Utilizar cintas transportadoras.
- Disponer de montacargas.
- Tener equipos mecánicos controlados manualmente.
- Rotar al personal.

Si bien el manejo manual es inevitable hay que evaluar los riesgos para que éstos estén dentro de los **riesgos tolerables**. Para ello hay que:

- Formar a los trabajadores.
- Reducir el peso de la carga y/o utilizar envases ligeros.
- Constituir medidas de organización de los trabajadores.
- Mejorar el entorno de trabajo.

Para el **buen cumplimiento** de las medidas preventivas y de protección de los trabajadores se han de garantizar los siguientes puntos:

- Visibilidad de las instrucciones sobre el correcto uso de las ayudas técnicas.
- Informar acerca de los factores de riesgo y su prevención.
- Tener las instrucciones sobre la utilización adecuada de los Equipos de Protección Individual (EPI) en caso de necesitarlos.
- Tener la formación y entrenamiento adecuado en técnicas seguras para manipulación de cargas de forma manual.
- Disponer de la información sobre el peso y estabilidad de la carga.

b. Manejo de los equipos transportadores

Azcúenaga Linaza, (2007) expone los factores a tener en cuenta cuando se trabaja con cintas transportadoras, tanto de tipo fijo como tipo móvil.

Cuando se trabaja con este tipo de equipos se producen pocos accidentes pero los que se producen se han clasificado como graves puesto que llegan a producir incapacidad laboral permanente. Los **riesgos mecánicos** que existen cuando se trabaja con los equipos transportadores son:

- Atrapamientos entre las cintas, los tambores y las partes móviles de las transmisiones cuando se llevan a cabo operaciones de limpieza, labores de mantenimiento o de lubricación.
- Caída de altura de personas cuando se suben a la cinta al tratar de pasar por ella o para labores de mantenimiento.
- Caída de materiales desde la cinta.
- Caída del contrapeso del sistema de tensión por rotura de la banda transportadora.
- Caída de los trabajadores en las cintas cuando éstas están a nivel de suelo debido a la pérdida del equilibrio o por acumulación de materiales en los aledaños de la cinta.

Para que estos riesgos disminuyan y se trabaje de la manera más segura posible se han establecido las siguientes **medidas preventivas**:

- Proteger las transmisiones y los tambores de cabeza y cola con resguardos de montaje que permitan ver la cinta.
- Instalar un mecanismo que posibilite el rascado del tambor sin que el trabajador se ponga en peligro.
- Instalar sistemas de parada de emergencia a lo largo de la cinta.
- Instalar botones de interrupción de corriente eléctrica.
- Instalar un panel de protección en todo el recorrido de la cinta para evitar la caída de material.
- Contra el riesgo de caída del contrapeso, proteger la parte inferior con resguardo o instalar un dispositivo mecánico de seguridad.
- Instalar cuadros eléctricos que cumplan la normativa vigente.
- Tener una protección contra sobrecargas.
- Tener una protección contra los contactos eléctricos.
- Revisar periódicamente para detectar fallos.

5.4.3. Estudio HAZOP de la planta

Se ha realizado un estudio HAZOP a la planta de ozonización para analizar donde se encuentran los puntos de riesgo crítico del sistema. El estudio HAZOP trata las posibles causas que provocan las variaciones y las posibles consecuencias. Además se plantean acciones que puedan reducir esos riesgos al máximo. A continuación se muestra el estudio realizado en la **Tabla 40**.

Palabra Guía	Desviación	Causas	Consecuencias	Acciones a tomar
Más	Más concentración de ozono generada	-Mayor voltaje. -Menos caudal de aire de entrada.	-Mayor concentración de ozono a la salida del reactor. -Mayor calentamiento en el generador de ozono.	- Aumentar el agua de refrigeración de generador. -Aumentar el flujo de aire de entrada. -Aumentar la potencia del destructor.
	Más cantidad de bagazo en el reactor	-Mala limpieza -Mala pesada	-Menor concentración de ozono a la salida	-Asegurar la buena limpieza -Comprobar el peso del bagazo
Parte de	Parte de humedad en el flujo de aire de entrada al generador	-Fallo en el sistema de secado del aire -Fuga de agua en el ozonizador	-No se genera la suficiente cantidad de ozono. -Disminución de la vida útil de los equipos -Deslignificación peor en el reactor	-Aumentar la potencia de secado del aire. -Revisión y reparación de las posibles fugas.
	Parte de bagazo arrastrado por el flujo de aire a la salida del reactor	-Mayor flujo de aire. -Más bagazo del necesario en el reactor.	-Disminución de la vida útil del destructor de ozono. -Taponamiento de las tuberías de aire -Peor destrucción de ozono	-Introducir un sistema de retención de sólidos en el reactor. -Disminuir el flujo de aire

Tabla 40. Análisis HAZOP de la planta piloto de ozonización del bagazo de caña.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado el pretratamiento de ozonización del bagazo de caña con el fin de optimizarlo a escala laboratorio y, a partir de esos datos, realizar un escalado a una planta piloto de ozonización.

Los ensayos a **escala laboratorio** de la ozonólisis del bagazo han permitido en base a un diseño de experimentos realizar una optimización de las variables de operación (contenido en humedad, flujo de ozono y tiempo de ozonización) que permiten obtener una mayor degradación de lignina y, por tanto, una mayor liberación de los carbohidratos glucosa y xilosa en la materia ozonizada y mayores rendimientos de azúcares en la hidrólisis enzimática.

Las **variables de operación óptimas** dentro del intervalo objeto de estudio fueron: humedad del 40%, tiempo de ozonización de 15 minutos y un flujo de ozono de 1.8 g O₃/h, que corresponde a un consumo de ozono de 0.094 g O₃/g bagazo. El porcentaje de lignina ácida insoluble en la materia no tratada es del 20.5% frente al 7.3% en la materia pretratada con ozono, lo que representa un porcentaje de deslignificación óptima del 63.9%. Además, la cantidad de lignina ácida soluble se incrementa del 6.23% en la materia sin ozonizar al 11.5% en el bagazo ozonizado obteniendo, por tanto, un 52.4% más de lignina soluble.

Por otro lado se llegó a la conclusión de que la hidrólisis enzimática se tiene que prolongar durante 48 horas. El bagazo ozonizado aumenta su rendimiento de liberación de azúcares fermentables con respecto al material sin tratar del 17.83% al 69.51% de glucosa y del 8.09% al 51.33% de xilosa. Hay que tener en cuenta que existe una generación de inhibidores como el ácido acético, el ácido oxálico y los fenoles haciendo necesaria una etapa de lavado del bagazo previa a la reacción enzimática para disminuir dicha generación.

Una vez optimizado el proceso a escala laboratorio se procede a realizar el **diseño de la planta piloto**, la cual se alimentará con 10 kg/h de bagazo. El criterio de cambio de escala se ha basado en mantener constante el tiempo de residencia del ozono en el reactor y la relación de masa por carga y volumen de lecho empleadas a escala laboratorio, que son 1.97×10^{-3} h y 65 kg/carga/m³ respectivamente. Esto ha permitido determinar el volumen necesario de lecho en el reactor que es de 115.5 L y el flujo de aire que entra al reactor es de 58.7 m³/h con un porcentaje de ozono del 2.7 %w/w.

El estudio de la **viabilidad económica** de la planta piloto se ha realiza en 2 escenarios: uno en el que se vende el bagazo ozonizado como complemento alimenticio de ganado y otro en el que se vende el bioetanol obtenido.

En el **primer escenario** se llega a la conclusión de que la venta del bagazo ozonizado es viable puesto que la planta obtiene unas ganancias totales de 36.400€ en 10 años con una rentabilidad del 25%. Por el contrario, el **segundo**

escenario no es viable puesto que el bajo precio de venta del bioetanol hace que la planta no pueda recuperar los costes de inversión total, a no ser que se consiga obtener una subvención cada año de operación de 37.500€ o que el precio del bioetanol sea mucho mayor al precio actual, en torno a los 3.45 €/L.

El estudio de seguridad revela que la operación con gas ozono y el manejo del bagazo sólido son los dos puntos críticos a considerar, siendo necesario contemplar las medidas preventivas y de operación necesarias.

BIBLIOGRAFÍA

- Adams, M. (2013). *Ceramic Material Characteristics*. Recuperado el 10 de Abril de 2016, de Accuratus: <http://accuratus.com/materials.html>
- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M., & Negro, M. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology* 101, 4851-4861.
- Arenas, P. (2015). *Proceso para el pre-tratamiento de bagazo de caña de azúcar con ozono para la recuperación de azúcares reductores. Trabajo Fin de Master, CIATEJ. Guadalajara, Jalisco.*
- aware. (2012). *Características generales del acero inoxidable*. Recuperado el 30 de Marzo de 2016, de Unigox: <http://www.uginox.com/es/node/931>
- Azcúenaga Linaza, L. M. (2007). *Manejo de cargas: Riesgos y medidas preventivas*. Madrid: FC Editorial.
- Azeus Machinery Co.ltd. (2010). *Investment Plan of Bagasse Pellet Fuel in Brazil*. Jingliu Road,Zhengzhou,CHINA: SOKEYUFA Building NO.26.
- Baratharaj, V. (2008). *HOW TO EVALUATE AND SELECT AN OZONE GENERATOR*. Recuperado el 20 de Marzo de 2016, de <http://www.otsil.net/articles/HOW%20TO%20EVALUATE%20AND%20SELECT%20AN%20OZONE%20GENERATOR.pdf>
- Barlow, P. J. (1994). An introduction to ozone generation. *Watertec Engineering Pty Ltd*, 1-16.
- Barroso, M. (2010). Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería. *Trabajo Fin de Grado. Universidad Politécnica de Madrid*.
- Basu, P. (2013). Chapter 12. Biomass Handling. En P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory* (págs. 405-438). Oxford: Elsevier.
- Bellido, C. (2013). Obtención de etanol 2G a partir de hidrolizados de paja de trigo. Fermentación conjunta de los penta y hexa carbohidratos con *Pichia Stipitis*. *Tesis doctoral. Universidad de Valladolid*.

- Bellido, C., González-Benito, G., Coca, M., Lucas, S., & García-Cubero, M. (2013). Influence of aeration on bioethanol production from ozonized wheat straw hydrolysates using *Pichia stipitis*. *Bioresource Technology* 133, 51-58.
- biofuel. (2010). *Advantages of Biofuels*. Recuperado el 23 de Abril de 2016, de biofuel: <http://biofuel.org.uk/advantages-of-biofuels.html>
- biofuel. (2010b). *Disadvantages of Biofuels*. Recuperado el 23 de Abril de 2016, de Biofuel: <http://biofuel.org.uk/disadvantages-of-biofuels.html>
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., & Mullen, J. v. (2002). Gas discharge plasmas and their applications: A review. *Spectrochimica Acta Part B* 57, 609-658.
- Boonyuen, N., Manoch, L., Luangsa-ard, J.J., Piasai, O., Chamswarnng, C., Chuaseeharonnachai, C., Ueapattanakit, J., Arnthong, J. & Sri-Indrasutdhi, V. (2014). Decomposition of sugarcane bagasse with lignocellulose-derived thermotolerant and thermoresistant *Penicillia* and *Aspergilli*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 92, 86-100.
- Booski. (2012). *Ozone generator feed gases, not including ambient air*. Recuperado el 22 de Marzo de 2016, de Ozone Solutions: <http://www.ozonesolutions.com/journal/2012/ozone-generator-feed-gases-not-including-ambient-air/>
- BP. (2016). *¿Qué son los biocombustibles?* Recuperado el 01 de Febrero de 2016, de http://www.bp.com/es_es/spain/medio-ambiente-y-sociedad/biocombustibles/que-son-los-biocombustibles.html
- Camps, M., & Marcos, F. (2001). *Los biocombustibles*. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa.
- Canilha, L., Chandel, A., dos Santos, T., Fernandes, F., da Costa, W., das Graças, M., & Sivério, S. (2012). Bioconversion of Sugarcane Biomass into Ethanol: An Overview about Composition, Pretreatment Methods, Detoxification os Hydrolysates, Enzymatic Saccharification, and Ethanol Fermentation. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 1-15.
- Cardona, C., Quintero, J., & Paz, I. (2010). Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource Technology* 101, 4754-4766.

- Catalano, S., Wesorick, S., & Kaplan, K. (2014). *Batch Reactors*. Recuperado el 26 de Febrero de 2016, de ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL ENGINEERING EQUIPMENT:
<http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/Reactors/Semi-Batch/Semi-Batch.html>
- Cesaro, A., & Belgiorno, V. (2013). Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste. *Ultrasonics Sonochemistry* 20, 931–936.
- Cordes, R. (2007). *Titanio*. Recuperado el 31 de Marzo de 2016, de <http://www.titanio.com.ar/index.html>
- Coulson and Richarson . (2005). Costing and Project Evaluation. En R. K. Sinnott, *Chemical Engineering Design* (págs. 243-283). Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Cuervo, L., Folch, J., & Quiroz, R. (2009). Lignocelulosa como Fuente de Azúcares Para la Producción de Etanol. *BioTecnología Vol. 13 N° 3* , 11-25.
- Damien, A. (2010). *LA BIOMASA: Fundamentos, Tecnologías y Aplicaciones*. París: AMV EDICIONES; MUNDI-PRENSA.
- de Moraes, G., Marcos, V., Gonçalves, A., Nunes, V., & Martín, C. (2015). Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical-chemical composition. *Industrial Crops and Products* 64, 52-58.
- Demirbas, A. (2009). Chapter 2. Biomass Feedstocks. En A. Demirbas, *Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs* (págs. 45-85). Verlag London: Springer.
- DuPont. (2016). *High Performance Perfluoroelastomer Parts*. Recuperado el 31 de Marzo de 2016, de DuPont: <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/parts-shapes/brands/kalrez-perfluoroelastomer.html>
- Eigenberger, G. (1992). Fixed-Bed Reactors. En J. Wiley, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. B4* (págs. 199-239). Berlín: Advisory Board.
- Eliasson, B., & Kogelschatz, U. (1991). Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing. *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE* 19, 1063-1077.

- FAO. (2009). *Agribusiness Handbook: Sugar Beet. White Sugar*. Recuperado el 03 de Marzo de 2016, de http://www.eastagri.org/publications/pub_docs/4_Sugar_web.pdf
- FAO. (2015). *Visualización de datos de cultivos*. Recuperado el 03 de Marzo de 2016, de FAOstat: <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/S>
- García-Cubero, M. T., Palacín, L. G., González-Benito, G., Bolado, S., Lucas, S., & Coca, M. (2012). An analysis of lignin removal in a fixed bed reactor by reaction of cereal straws with ozone. *Bioresource Technology* 107, 229-234.
- García-Cubero, M., González-Benito, G., Indacoechea, I., Coca, M., & Bolado, S. (2009). Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw. *Bioresource Technology* 100, 1608-1613.
- Gil, J. M. (2009). *El futuro de los biocombustibles: biorrefinerías integradas. Lección Inaugural del Curso 2009-2010*. Palencia.
- Guarnizo, A., Martínez, P., & Valencia, H. (2009). Pretratamientos de la celulosa y biomasa para la sacarificación. *Scientia et technica* 42, 284-289.
- Hamil, B. (5 de Mayo de 2011). *Understanding Ozone Manufactured from Oxygen vs Dried Air*. Recuperado el 19 de Marzo de 2016, de Del Ozone Advanced Sanitation Solutions: <http://www.delozone.com/files/O3-vs-air-051811.pdf>
- Heon Kim, K., & Hong, J. (2001). Supercritical CO₂ pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis. *Bioresource Technology* 77, 139-144.
- IDAE. (2011). *Plan de energías renovables 2011-2020*. Madrid: Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Gobierno de España.
- INSHT. (2009). *Fichas Internacionales de Seguridad Química: OZONO. ICSC 0068*. Madrid: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, Gobierno de España.
- Kantarci, N., Borak, F., & Ulgen, K. O. (2005). Bubble columns reactors: Review. *Process Biochemistry* 40, 2263-2283.
- Karali, M., Herz, F., Specht, E., & Mallmann, J. (2016). Comparison of image analysis methods to determine the optimum loading of flighted rotary drums. *Powder Technology* 291, 147-153.

- Kogelschatz, U., Eliasson, B., & Hirth, M. (1988). Ozone Generation From Ozygen And Air: Discharge Physics And Reaction Mechanisms. *Ozone Science & Engineering* 10, 367-378.
- Kogelschatz, U., Eliasson, B., & Egli, W. (1997). Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications. *Journal de Physique IV Colloque C4*, 47-66.
- Kohli, R. (2015). Chapter 2 – UV-Ozone Cleaning for Removal of Surface Contaminants. En R. Kohli, & K. Mittal, *Developments in Surface Contamination and Cleaning* (págs. 71-104). The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK: Elsevier.
- Kunii, D., & Chisaki, T. (2008). *Rotary Reactor Engineering*. Amsterdam: Elvesier B.V.
- Lee, Y., & Chung, C. (2009). Sugarcane bagasse oxidation using a combination of hypochlorite and peroxide. *Bioresource Technology* 100, 935-941.
- Li, H., Qu, Y., Yang, Y., Chang, S., & Xu, J. (2016). Microwave irradiation – A green and efficient way to pretreat biomass. Review. *Bioresource Technology* 199, 24-41.
- Licari, A., Monlau, F., Buche, P., & Barakat, A. (2016). Comparison of various milling modes combined to the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass for bioenergy production: Glucose yield and energy efficiency. *Energy* 102, 335-342.
- Lin, Y., Lee, W., Duan, K., & Lin, Y. (2013). Ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation in rotary drum reactor using thermotolerant *Kluyveromyces marxianus*. *Applied Energy* 105, 389–394.
- Maluenda, M. (2013). *Perspectivas del bioetanol en la UE hasta el 2020*. Recuperado el 06 de Marzo de 2016, de <http://www.agrodigital.com/Documentos/bioetanolab13.pdf>
- MegaMex. (2010). *HASTELLOY*. Recuperado el 30 de Marzo de 2016, de MegaMex: Materiales Bajo Demanda: <http://megamex.com/span/hastelloy.htm>
- Mesa, L., González, E., Cara, C., González, M., Castro, E., & Mussatto, S. (2011). The effect of organosolv pretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal* 168, 1157–1162.

- Mosier, N., Wymanb, C., Dalec, B., Elanderd, R., Lee, Y., Holtzapflef, M., & M., L. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96, 673–686.
- Moulijn, J., Makkee, M., & van Diepen, A. (2013). Chapter 7: Processes for the Conversion of Biomass. En *Chemical Process Technology* (págs. 221-248). Chichester: WILEY.
- NREL, National Renewable Energy Laboratory. (2008). Chemical Analysis and Testing Laboratory Analytical Procedures. Golde. CO.
- Oestling, A. (2001). *BIOETHANOL ADDED TO FUEL*. Luxemburgo: EUROPEAN PARLIAMENT .
- Orozco, D. A. (2010). <http://www.ozonizador.net>. Recuperado el 20 de Marzo de 2016, de Diferentes clases de generadores de ozono: <http://www.ozonizador.net/diferentes-clases-de-generadores-de-ozono/>
- Ozone Solutions. (2015). *Ozone Compatible Materials*. Recuperado el 27 de Marzo de 2016, de Ozone Solutions: <http://www.ozonesolutions.com/info/ozone-compatible-materials>
- Packed bed*. (2015). Recuperado el 26 de Febrero de 2016, de Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Packed_bed
- Plegue, T., Catalano, S., Wesorick, S., & Kaplan, K. (2014). *Continuous Stirred bed reactor*. Recuperado el 26 de Febrero de 2016, de ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL ENGINEERING EQUIPMENT: <http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/Reactors/CSTR/CSTR.html>
- Promolife. (15 de Octubre de 2015). *Glass vs. Ceramic: What's Better for Ozone Generators?* Recuperado el 10 de Abril de 2016, de <http://www.promolife.com/learning-center/glass-vs-ceramic-whats-better-for-ozone-generators/>
- QuimiNet. (2011). *El vitón, uno de los elastómeros con mayor resistencia en diferentes aplicaciones*. Recuperado el 29 de Marzo de 2016, de QuimiNet: <http://www.quiminet.com/articulos/el-viton-uno-de-los-elastomeros-con-mayor-resistencia-en-diferentes-aplicaciones-2653835.htm>

- QuimiNet. (2012a). *Conozca las propiedades, aplicaciones y beneficios de las siliconas*. Recuperado el 30 de Marzo de 2016, de QuimiNet: <http://www.quiminet.com/articulos/conozca-las-propiedades-aplicaciones-y-beneficios-de-las-siliconas-2664664.htm>
- QuimiNet. (2012b). *Mejore las propiedades del politetrafluoroetileno (PTFE)*. Recuperado el 30 de Marzo de 2016, de QuimiNet: <http://www.quiminet.com/articulos/mejore-las-propiedades-del-politetrafluoroetileno-ptfe-2677455.htm>
- Ramos, J., Rojas, T., Navarro, F., Dávalos, F., Sanjuán, R., Rutiaga, J., & Young, R. (2004). Enzymatic and Fungal Treatments on Sugarcane Bagasse for the Production of Mechanical Pulps. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 5057–5062.
- Raulatin, A., & Wilén, C. (1992). *Feeding biomass into pressure and related safety engineering*. Espoo: VTT Research Notes.
- RusVinyl. (2016). *PVC and its properties*. Recuperado el 10 de Abril de 2016, de RusVinyl: <http://www.rusvinyl.ru/en/41/76>
- S.A.D. (2011). *Cuatro generaciones de biocombustible en búsqueda de la sustentabilidad*. Recuperado el 09 de Abril de 2016, de Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey I. P. D.: <https://www.sadm.gob.mx/PortalSadm/jsp/prensa.jsp?id=313>
- Sindhu, R., Binod, P., & Pandey, A. (2016). Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview. *Bioresource Technology* 199, 76-82.
- Solutions, T. W. (s.f.). *Industrial Air Cannons & Blasters for Bins, Hoppers, Bunkers & Silos to Cause Stubborn Powders & Bulk Solids to Consistently Flow*. Recuperado el 27 de Marzo de 2016, de Airmatic Inc: <http://products.airmatic.com/category/flow-aids-air-cannons-controls>
- (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st Ed. Washington, DC, USA. APHA-AWWA-WEF.
- Strickland, D. (2007). *The Pros and Cons of UV and Corona Discharge Ozone Generators*. Recuperado el 22 de Marzo de 2016, de Ozone Generator Direct: <http://ozonegeneratordirect.com/blog/uv-vs-corona.html>
- Sun, J., Sun, X., Zhao, H., & Sun, R. (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability* 84, 331-339.

- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83, 1-11.
- Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., & Leprince, P. (2006). Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B* 61, 2-30.
- The Linde Group. (2016). *Material Compatibility*. Recuperado el 10 de Abril de 2016, de Industrial Gases: http://www.linde-gas.com/en/products_and_supply/refrigerants/technical_information/material_compatibility/index.html
- Towler, G., & Sinnott, R. (2013). Chapter 18 – Specification and Design of Solids-Handling Equipment. En G. Towler, & R. Sinnott, *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. (págs. 937–1046). Oxford: Elviesier.
- Travaini, R., Martín-Juárez, J., Lorenzo-Hernando, A., & Bolado-Rodríguez, S. (2016). Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited. *Bioresource Technology* 199, 2-12.
- Travaini, R., Morales, M., Coca, M., Da-Silva, R., & Bolado, S. (2013). Sugarcane bagasse ozonolysis pretreatment: Effect on enzymatic digestibility and inhibitory compound formation. *Bioresource Technology* 133, 332-339.
- U. S. Department of Energy. (2016). *Clean Cities Alternative Fuels Price Report*. Washington, D.C: U.S. DOE, Clean Cities.
- Unica. (2016). *Bioelectricity*. Recuperado el 11 de Marzo de 2016, de <http://sugarcane.org/sugarcane-products/bioelectricity>
- United Nations Statistics Division. (2016). *Bagasse*. Recuperado el 11 de Marzo de 2016, de <http://data.un.org/Data.aspx?q=bagasse&d=EDATA&f=cmID%3aBS>
- Vidal, P., & Molinier, J. (1988). Ozonolysis of Lignin - Improvement of in vitro. Digestibility of Poplar Sawdust. *Biomass* 16, 1-17.
- Villar, J. C. (2013). *La convivencia entre tres generaciones de biorrefinerías*. Recuperado el 09 de Abril de 2016, de Energías Renovables: <http://www.energias-renovables.com/articulo/la-convivencia-entre-tres-generaciones-de-biorrefinerias-20130924>
- Wan, C., & Li, Y. (2012). Fungal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biotechnology Advances* 30, 1447–1457.

- Wang, L. K., Shamma, N. K., & Hung, Y.-T. (2007). *Biosolids Treatment Processes*. Totowa, New Jersey: Humana Press.
- Wikipedia. (2015). *Silo Cleaning*. Recuperado el 26 de Marzo de 2016, de https://en.wikipedia.org/wiki/Silo_cleaning
- Wikipedia. (2016a). *Ethanol_fuel*. Recuperado el 06 de Marzo de 2016, de Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Ethanol_fuel#Sources
- Wikipedia. (2016b). *Gasohol*. Recuperado el 06 de Marzo de 2016, de Wikipedia: <https://es.wikipedia.org/wiki/Gasohol>
- Wikipedia. (2016c). *Inconel*. Recuperado el 30 de Marzo de 2016, de Wikipedia: <https://en.wikipedia.org/wiki/Inconel>
- Wikipedia. (2016d). *Polychlorotrifluoroethylene*. Recuperado el 31 de Marzo de 2016, de Wikipedia: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polychlorotrifluoroethylene>
- Wood, A. (2011). *Effectively Clean Tanks and Reactors*. Recuperado el 26 de Marzo de 2016, de Chemical Processing: http://www.tankjet.com/pdf/ARCPROC8_Effective_Tank_Cleaning_Chem_Processing.pdf

ANEXOS

ANEXO I: CÁLCULOS

Lo primero que se muestra son los resultados numéricos necesarios para el cálculo del dimensionado del reactor de ozonización. Para los datos calculados se han utilizado las expresiones expuestas en el apartado **DIMENSIONADO DEL REACTOR DE PRETRATAMIENTO CON OZONO**.

CONCENTRACIONES				RESISTENCIA CONTROLANTE			
	Inicial	Final	Conversión		TME	RQ	TOTAL
C Ozono	2,7	0,1056	96,09%	CENTENO	0,001	0,517	0,518
				TRIGO	0,001	0,236	0,237
	Inicial	Final			%TME	%RQ	
		centeno	trigo				
C LAI	20,47	0,49	6,98	CENTENO	0,19%	99,81%	100%
C LAS	6,23	5,76	5,56	TRIGO	0,42%	99,58%	100%

	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	k_{r1}	k_{r2}
Centeno	1	7,7	3,2	1	1	0,18	259
Trigo	1	5,2	2,9	1	1	0,26	188

DATOS DE LABORATORIO	
D	2 cm
H	30 cm
V columna	94,25 cm ³

DATOS BAGAZO		
Kla	1000	1/h
ϵ	0,4	
d sólido	300	g/L
Humedad	0,4	

DATOS OPERACIÓN LABORATORIO	
Flujo aire	60 L/h
Flujo de O ₃	1,8 g/h
MS bagazo	4,6 g
MH bagazo	7,67 g

VOLUMEN LABORATORIO CALCULADO	
t residencia	1,97E-03 h
H/D	4
V bagazo	118,02 cm ³

PLANTA PILOTO		ESCALADO	
Flujo másico total (kg/h)	10	Flujo másico en el lab (kg/carga)	0,0077
Perdidas de bagazo	0,1	Relación flujo-volumen (kg/carga/m ³)	65,0
Flujo másico real (kg/h)	9	Volumen planta piloto (L)	115,5
Tiempo de reacción (h)	0,25	Diámetro (cm)	33,2
Tiempo por ciclo (h)	0,75	Altura (cm)	133,0
Número de ciclos	10	Flujo de aire (m ³ /h)	58,70
Carga de bagazo cada ciclo (kg)	6,75	Flujo de ozono (kg/h)	1,76

A continuación se muestran los datos y parámetros obtenidos para realizar el balance económico de la planta expuesto en el apartado **ANÁLISIS DE COSTES**.

Para calcular los costes por el **método de Lang** se han utilizado las siguientes fórmulas:

$$\text{Coste Total de Inversión (CTI)} = 2.11 * \text{Costes de Equipos (CE)}$$

$$\text{Costes de Puesta en Marcha (CPM)} = 0.07 * \text{CTI}$$

$$\text{Coste de Operación (CO)} = 0.14 * \text{CTI}$$

$$\text{Coste Fijo de Inversión (CFI)} = 0.7 * \text{CTI}$$

Para calcular los costes por el **método ISBL-OSBL** se han utilizado las siguientes fórmulas:

$$\text{ISBL} = \text{CE}$$

$$\text{OSBL} = 0.45 * \text{ISBL}$$

$$\text{Coste Directos (CD)} = \text{ISBL} + \text{OSBL}$$

$$\text{Costes Indirectos (CI)} = 0.25 * \text{CD}$$

$$\text{CFI} = \text{CD} + \text{CI}$$

$$\text{CO} = 0.2 * \text{CFI}$$

$$\text{CPM} = 0.1 * \text{CFI}$$

$$\text{CTI} = \text{CFI} + \text{CO} + \text{CPM}$$

ESCENARIO 1: FLUJO DE CAJA DE LA VENTA DEL BAGAZO OZONIZADO

Descripción (M€)	Año	
	0	1
A1. Capital Inmovilizado	10500	60000
A2. Capital Circulante		
A. FI - Fondos Invertidos	-10500	-60000
B1. Ingresos por Ventas		
B2. Costes		
B. Margen Bruto		
C1. Amortización		
C. BAI - Beneficio antes de Impuestos		
D1. Impuestos		
D. BDI - Beneficio después de Impuestos		
E. FGO - Fondos Generados por las operaciones	-10500	-60000
F. FGO-R - Movimiento de Fondos Cash Flow Acumulado	-10500	-70500

Año								
2	3	4	5	6	7	8	9	10
90000								
7500								
-97500	0	0	0	0	0	0	0	0
80000	80000	80000	80000	80000	80000	80000	80000	80000
-15780	-15780	-15780	-15780	-15780	-15780	-15780	-15780	-15780
64220	64220	64220	64220	64220	64220	64220	64220	64220
-15000	-15000	-15000	-15000	-15000	-15000	-15000	-15000	-15000
49220	49220	49220	49220	49220	49220	49220	49220	49220
-13760	-13760	-13760	-13760	-13760	-13760	-13760	-13760	-13760
35460	35460	35460	35460	35460	35460	35460	35460	35460
-62040	35460	35460	35460	35460	35460	35460	35460	35460
-62040	-26580	8880	44340	79800	115260	150720	186180	221640

ESCENARIO 2: FLUJO DE CAJA DE LA VENTA DEL BIOETANOL SIN SUBVENCIÓN

CUENTA DE RESULTADOS	Año	
	0	1
Descripción (M€)		
A1. Capital Inmovilizado	10500,00	60000,00
A2. Capital Circulante		
A. FI - Fondos Invertidos	-10500,00	-60000,00
B1. Ingresos por Ventas		
B2. Costes		
B. Margen Bruto		
C1. Amortización		
C. BAI - Beneficio antes de Impuestos		
D1. Impuestos		
D. BDI - Beneficio después de Impuestos		
E. FGO - Fondos Generados por las operaciones	-10500,00	-60000,00
F. FGO-R - Movimiento de Fondos Cash Flow Acumulado	-10500,00	-70500,00

Año								
2	3	4	5	6	7	8	9	10
90000,00								
7500,00								
-97500,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10139,42	10139,42	10139,42	10139,42	10139,42	10139,42	10139,42	10139,42	10139,42
-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07
-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65
-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00
-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65
-67,326	-67,326	-67,326	-67,326	-67,326	-67,326	-67,326	-67,326	-67,326
-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98
-116470,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98
-116470,98	-135441,95	-154412,93	-173383,90	-192354,88	-211325,86	-230296,83	-249267,81	-268238,78

ESCENARIO 2: FLUJO DE CAJA DE LA VENTA DEL BIOETANOL CON SUBVENCIÓN

CUENTA DE RESULTADOS	Año	
	0	1
Descripción (M€)		
A1. Capital Inmovilizado	10500,00	60000,00
A2. Capital Circulante		
A. FI - Fondos Invertidos	27000,00	-22500,00
B1. Ingresos por Ventas		
B2. Costes		
B. Margen Bruto		
C1. Amortización		
C. BAI - Beneficio antes de Impuestos		
D1. Impuestos		
D. BDI - Beneficio después de Impuestos		
E. FGO - Fondos Generados por las operaciones	27000,00	-22500,00
F. FGO-R - Movimiento de Fondos	27000,00	4500,00
Cash Flow Acumulado		

Año								
2	3	4	5	6	7	8	9	10
90000,00								
7500,00								
-60000,00	37500,00	37500,00	37500,00	37500,00	37500,00	37500,00	37500,00	37500,00
10139,42	10139,42	10139,42	10139,42	10139,42	10139,42	10139,42	10139,42	10139,42
-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07	-14043,07
-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65	-3903,65
-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00	-15000,00
-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65	-18903,65
-67,326	-67,326	-67,326	-67,326	-67,326	-67,326	-67,326	-67,326	-67,326
-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98	-18970,98
-78970,98	18529,02	18529,02	18529,02	18529,02	18529,02	18529,02	18529,02	18529,02
-78970,98	-60441,95	-41912,93	-23383,90	-4854,88	13674,14	32203,17	50732,19	69261,22

ANEXO II: HOJAS DE ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS

Generador de ozono

TECHNICAL DATA OZAT® MODEL	Ozone Production		Ozone Concentration		Outlet Pressure		Oxygen or Air Requirement		Cooling Water m³/h	Power Consumption kW
	Oxygen kg/h	Air kg/h	Oxygen wt%	Air wt%	Oxygen bar(g)	Air bar(g)	Oxygen Nm³/h	Air Nm³/h		
CFV-02 Oxygen - Air	1.32	0.75	10	3	< -0.8	< -1.5	9.20	19.3	1.9	14
CFV-03 Oxygen - Air	1.98	1.12	10	3	< -0.8	< -1.5	13.80	29.0	2.8	20
CFV-04 Oxygen - Air	2.64	1.50	10	3	< -0.8	< -1.5	18.40	38.7	3.7	26
CFV-05 Oxygen - Air	4.00	2.27	10	3	< -0.8	< -1.5	27.88	58.6	5.6	39
CFV-10 Oxygen - Air	8.21	4.65	10	3	< -0.8	< -1.5	57.0	120.0	11.5	78
CFV-15 Oxygen - Air	12.43	7.04	10	3	< -0.8	< -1.5	86.30	176.0	17.4	118
CFV-20 Oxygen - Air	15.81	8.97	10	3	< -0.8	< -1.5	109.87	231.0	22.0	151
CFV-30 Oxygen only	26.00	-	10	-	< -0.8	-	180.0	-	35.0	257

The recommended concentration range can be selected between 6wt% and 12wt% (O₂)
 The recommended concentration range can be selected between 3wt% and 5wt% (Air).

TECHNICAL FEATURES

- Ambient temperature: +5...40°C
- Design altitude: < 1000m.a.s.l.
- Humidity: RH < 65% (yearly average)
- Voltage: 3 x 360...495 VAC
- Frequency: 50 / 60 Hz
- Feed gas Inlet pressure: 3 to 8 bar (g)
- Cooling water pressure: 2 to 6 bar (g)
- Cooling water Inlet temp: 20°C / 68°F

MATERIALS

- Enclosure: powder coated mild steel
- In contact with ozone: ANSI 316, PTFE, PVDF, Viton
- In contact with water: PE, brass, ANSI 304/316

OPTIONS*

- Choice of PLC (Siemens, Allen Bradley, Schneider)
- Bus system (Profi bus, Modbus, Ethernet, DeviceNet)
- Power-cut and lightning protection

*Options for CFV-30 on request

REMOTE CONTROL AND ALARMS

- Supply ON/OFF
- Enable REMOTE
- RESET
- Production STOP*
- Gas valves OPEN
- Collective ALARM

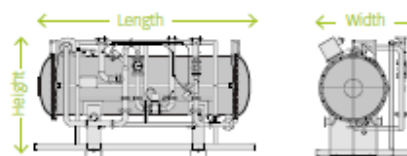
*CFV-30 Emergency Stop



CFV-30 PSU-Cubicle



OZAT CFV-02 to OZAT CFV-20



OZAT CFV-30 Vessel

Your local distributor:

CONTACTS

OZONIA Switzerland	salesCH@ozonia.com	+41 44 801 85 11
OZONIA France	salesFR@ozonia.com	+33 1 58 81 50 69
OZONIA Russia	salesRU@ozonia.com	+7 831 434 16 28
OZONIA North America	sales@ozonia.com	+1 201 676 2525
OZONIA China	salesCN@ozonia.com	+86 10 6597 3860
OZONIA Korea	salesKR@ozonia.com	+82 31 701 9036
OZONIA Japan	salesJP@ozonia.com	+81 3 5444 6361

© 2011 Degremont Technologies Ltd. • Subject to change without notice. • www.ozonia.com



Destructor de ozono

Description:

The ozone destructor is for an effective removal of ozone from air or oxygen. It is suitable for ozone concentrations of $>100 \text{ g/Nm}^3$. It consists of a cylinder of stainless steel filled with highly effective catalytic material and equipped with heater, thermostat, thermometer and electric switch box. The cylinder surface is thermal insulated.

Assembly:

Wall-mounting

Condensate water outlet must be connected to a water seal (see sketch below).

Electrical power supply from the ozone generator control. Connection in accordance with electrical terminal connection plan.

In the outlet line no valve may be installed.

Operation:

The heater of the ozone destructor shall be interlocked with the ozone generator, i.e. heater in operation if ozone generation starts. The heater is controlled by a thermostat. The ozonized gas passes the heating sector in order to avoid moisture in the catalyst bed by increasing the temperature. Ozone decomposition takes place in the catalyst bed.

If the ozonized gas comes from a pressurized ozone reactor an exhaust fan is not required.

However, if ozonized gas comes from a pressure less ozone reaction chamber an exhaust fan shall be installed in the outlet line of the ozone destructor. Between ozone destructor and exhaust fan a valve shall be installed for the adjustment of the gas flow.

Maintenance:

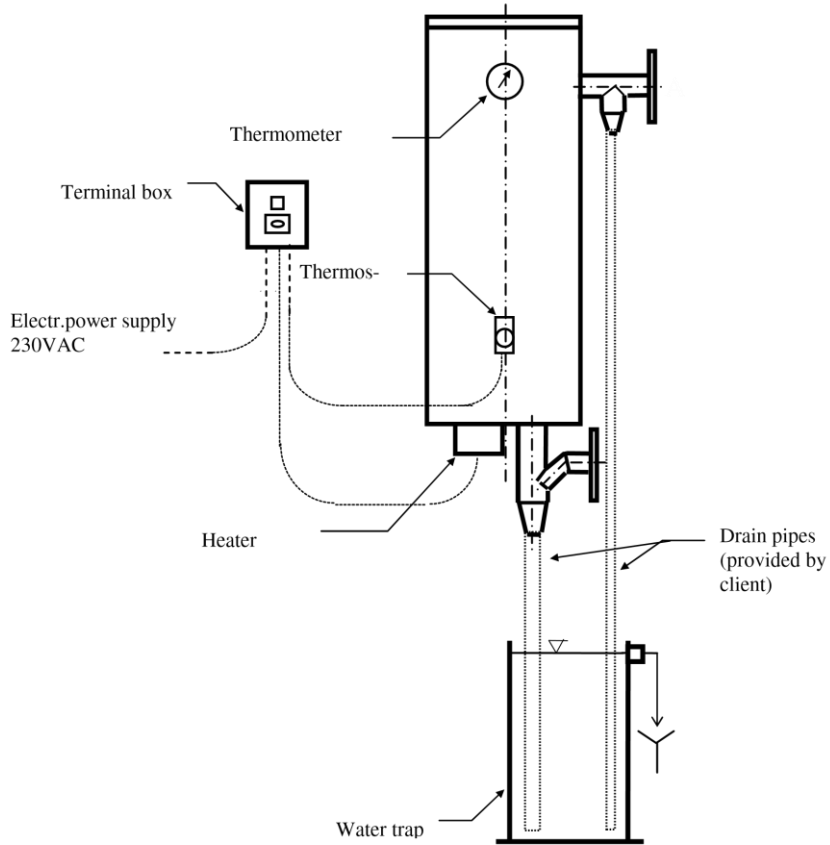
The ozone destructor is maintenance free, if operated under normal conditions.

If ozone can be located at the outlet, or if the pressure drop increases the catalyst material should be checked for pollution.

Technical data:							
Type:		KK15	KK30	KK50	KK70	KK200	
Gas flow max.:	Nm ³ /h	15	30	50	70	200	
Pressure drop:	mbar	5	5	5	5	20	
Operating temperature:	°C	40..>100	40..>100	40..>100	40..>100	40..>100	

Electrical heater:	kW	0,25	1	1	1	2
Operating pressure:		Atmospheric				
Type of gas:		Ozonized air, or ozonized oxygen				
Catalytical material:		Copper-manganese-oxide				
Dimensions:						
Diameter:	mm	210	270	325	370	460
Total height:	mm	1100	1100	1100	1100	1100
Weight:	kg	20	36	45	65	75
Connection:						
Gas inlet: DIN-Flange	DN	25	40	50	50	80
Gas outlet: DIN-Flange	DN	25	40	50	50	80
Condensate drain Bushing	G	1"	1"	1"	1"	1"

OZONE DESTROYER

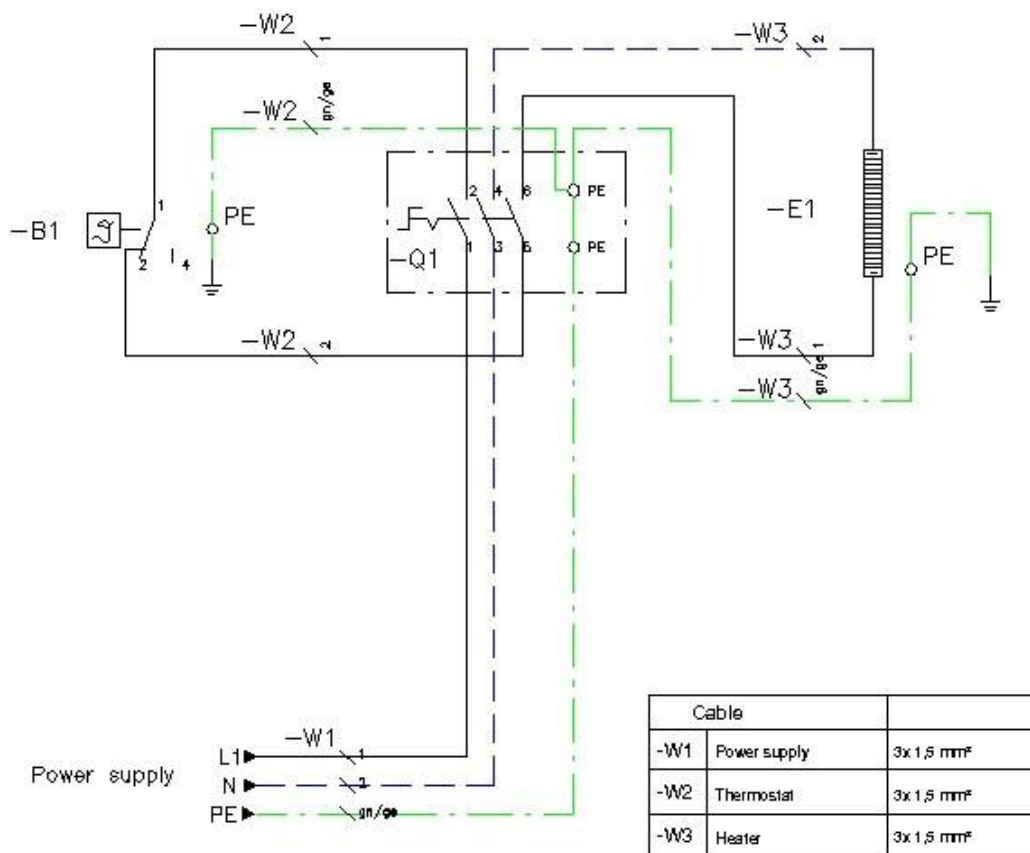


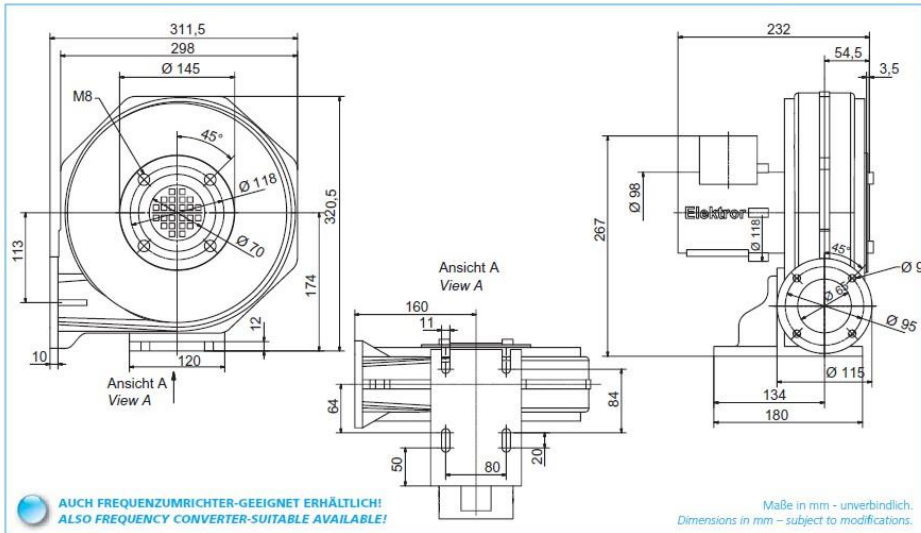
Dimensions:

- A: Ozone inlet
- B: Air outlet
- C: Condensate drain
- D: Condensate drain

KAUFMANN UMWELTECHNIK e.K. Martin Kaufmann Dipl.Ing.
 Flienkenstrasse 5 D-79664 Wehr, Tel.++49(0)7762 / 7088-0 Fax ++49(0)7762 / 3632, E-mail info@kaufmann-umwelttechnik.de
 www.kaufmann-umwelttechnik.de

Connecting plan ozone destructor

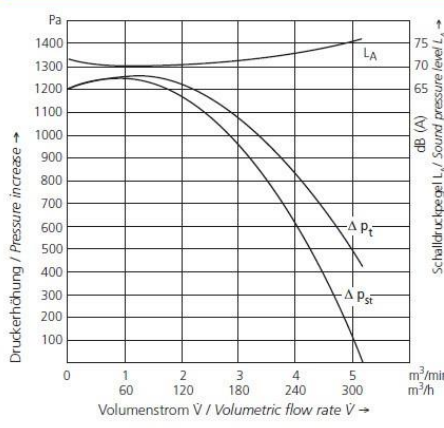
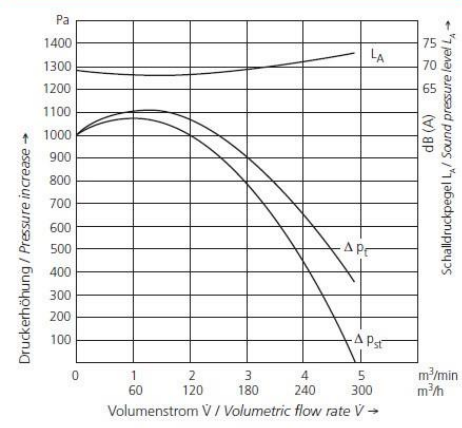




Typ	Volumenstrom	Gesamtdruckdifferenz	Spannung	Frequenz	Stromaufnahme	Drehzahl	Motorleistung	Kondensator	Gewicht (ca.)
Type	Volumetric flow rate	Total pressure difference	Voltage	Frequency	Current consumption	Number of revolutions	Motor rating	Capacitor	Weight (approx.)
	m ³ /min	Pa	V	Hz	A	min ⁻¹	kW	µF/V	kg
RD 10	4,9	1000	230/400	50	0,55/0,32	2750	0,075	-	8,5
RD 10	5,2	1200	277/480	60	0,61/0,35	3210	0,11	-	8,5
RE 10	4,8	1000	230	50	0,65	2700	0,075	8/450	8,6
RE 10	5,1	1200	230	60	0,85	3280	0,10	8/450	8,6

50 Hz

60 Hz



Technische und konstruktive Änderungen vorbehalten.
 Technical and constructional subject to change.

CINTAS TRANSPORTADORAS

TK3-03

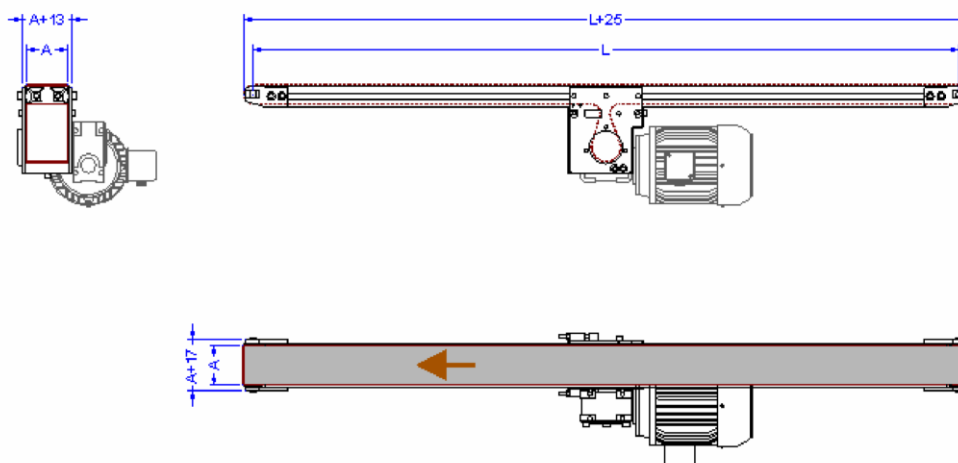
Transportador de banda para pequeñas cargas



DESCRIPCIÓN DE LA CINTA

- Cinta para el transporte de cargas bajas, ideal para la evacuación de sistemas de alimentación y la unión entre máquinas.
- Posibilidad de fabricar la cinta con inclinación.
- Opción de colocar pies de soporte y guías laterales.
- Opción de escoger entre diferentes materiales de bastidor, guías, banda, motorización, pies, etc.

Transportador de banda para pequeñas cargas



CARACTERÍSTICAS DE LA CINTA

- | | |
|--|---|
| · Longitud entre centros de tambores (L) | · 250 a 5.600mm |
| · Ancho de banda (A) | · 60 a 300mm |
| · Diámetro de tambor motriz | · 40mm |
| · Diámetro de tambor tensor | · 25mm |
| · Motorización | · Central (en posición vertical u horizontal) |
| · Velocidad | · 2,5 a 50 metros/minuto |
| · Bastidor | · Aluminio / acero inoxidable |
| · Guías laterales | · Fijas o regulables |
| · Capacidad de carga máxima | · 10 Kg |
| · Pies | · Regulables ± 50 mm. |

TNT-200

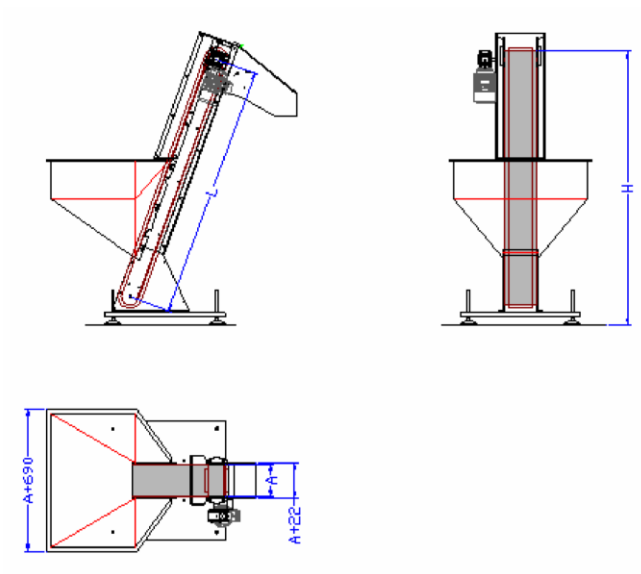
Elevador de banda



DESCRIPCIÓN DEL ELEVADOR

- Elemento de autonomía para sistemas de alimentación.
- Compacto y estable.
- Fiabilidad.
- Opción de escoger entre diferentes materiales de bastidor, guías, banda, motorización, pies, etc.

Elevador de banda



CARACTERÍSTICAS DEL ELEVADOR

· Altura de descarga (H)	· 1.000 a 3.500mm
· Ancho de banda (A)	· 200 a 300mm
· Diámetro de tambor motriz	· 1.000mm
· Diámetro de tambor tensor	· 1.000mm
· Motorización	· Extrema (en posición vertical u horizontal)
· Velocidad	· 2,5 a 20 metros/minuto
· Bastidor	· Hierro / Inox
· Capacidad de la tolva	· 150, 200 litros
· Pies	· Estructura soporte con ruedas

ANEXO III: HOJAS DE SEGURIDAD

Fichas Internacionales de Seguridad Química

OZONO		ICSC: 0068 Abril 2009	
CAS:	10028-15-6	O ₃	Masa molecular: 48.0
RTECS:	RS8225000		
CE / EINECS:	233-069-2		
			
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con combustibles.	En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado.
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión en contacto con sustancias combustibles.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión.	Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICIÓN		¡HIGIENE ESTRICTA!	
Inhalación	Dolor de garganta. Tos. Dolor de cabeza. Jadeo. Dificultad respiratoria.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio y reposo. Posición de semiincorporado. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
Piel	EN CONTACTO CON LIQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío.	EN CASO DE CONGELACION: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor.	Pantalla facial o protección ocular combinada con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión			
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
¡Evacuar la zona de peligro! Consultar a un experto. Ventilar. Traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.		Clasificación GHS Peligro Puede provocar o agravar un incendio; comburente. Mortal si se inhala. Provoca irritación ocular. Provoca daños en los pulmones si se inhala. Provoca daños en los pulmones tras exposiciones prolongadas o repetidas si se inhala.	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	

	A prueba de incendio, si está en local cerrado. Separado de todas las sustancias. Mantener en lugar fresco.
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2009	
<p>IPCS International Programme on Chemical Safety</p>	

Fichas Internacionales de Seguridad Química

OZONO ICSC: 0068	
DATOS IMPORTANTES	
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Gas incoloro o azulado, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS El gas es más denso que el aire.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS La sustancia se descompone al calentarla suavemente, produciendo oxígeno y originando peligro de incendio y explosión. Reacciona violentamente con compuestos orgánicos e inorgánicos, originando peligro de incendio y explosión. Ataca al caucho.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: (trabajo ligero) 0.1 ppm como TWA; TLV: (trabajo moderado) 0.08 ppm como TWA; TLV: (trabajo pesado) 0.05 ppm como TWA; TLV: (trabajo pesado, moderado o ligero <= 2 horas) 0.2 ppm como TWA; A4 (no clasificable como cancerígeno humano) (ACGIH 2009). MAK: Cancerígeno: categoría 3B (DFG 2008).</p>	<p>VIAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN Al producirse una pérdida de gas, se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, dando lugar a alteraciones funcionales. La inhalación de gas a una concentración por encima de 5 ppm, puede causar edema pulmonar (ver Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. El líquido puede producir congelación.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA Los pulmones pueden resultar afectados por la exposición prolongada o repetida al gas.</p>
PROPIEDADES FÍSICAS	

Punto de ebullición: -112°C Punto de fusión: -193°C Solubilidad en agua: ninguna Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.6	
DATOS AMBIENTALES	
Esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente; debe prestarse atención especial a los vegetales.	
NOTAS	
Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en Abril 2010: ver Lucha contra incendios y Clasificación GHS.	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED (trabajo pesado): 0,05 ppm; 0,1 mg/m ³ VLA-ED (trabajo moderado): 0,08 ppm; 0,16 mg/m ³ VLA-ED (trabajo ligero): 0,1 ppm; 0,2 mg/m ³ VLA-ED (trabajo pesado, moderado o ligero, menor o igual a 2 horas): 0,2 ppm; 0,4 mg/m ³	
NOTA LEGAL	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.
© IPCS, CE 2009	