



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES**

Grado en Ingeniería Química

**OBTENCIÓN DE COMPUESTOS ANTIOXIDANTES
A PARTIR DE BAGAZO DE CERVEZA**

**Autor:
Nieto Sanz, Leire**

Tutores:

**Cartón López, Ángel María
Lucas Yagüe, Susana**

**Dpto. de Ingeniería Química y
Tecnología del Medio Ambiente**

Valladolid, Julio 2019



Universidad de Valladolid

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 BAGAZO DE CERVEZA (BSG).....	1
1.1.1. Composición	2
1.1.2. Aplicaciones.....	3
1.2 COMPUESTOS FENÓLICOS ANTIOXIDANTES	4
1.2.1 Tipos.....	5
1.2.2 Compuestos fenólicos en el BSG	6
1.2.3 Propiedades	7
1.2.4 Aplicaciones.....	7
1.3. PROCESO DE OBTENCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS ANTIOXIDANTES A PARTIR DE BAGAZO DE CERVEZA	9
2. OBJETIVOS	11
3. SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS	13
3.1 PRETRATAMIENTO.....	13
3.2 EXTRACCIÓN	13
3.3 SEPARACIÓN / PURIFICACIÓN	21
3.3.1 Cinética	21
3.3.2 Equilibrio	24
3.3.3 Proceso dinámico de adsorción	27
3.3.4 Regeneración	32
3.3.5 Materiales adsorbentes.....	33
3.3.6 Tipos de adsorbedores	39
3.4 Selección del proceso.....	40
4. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO. DIAGRAMA DE BLOQUES	43
5. BALANCE DE MATERIA: EXTRACCIÓN	45
6. DISEÑO DE EQUIPOS	49
6.1 Extractor	49
6.1.1 Dimensionado	49



6.1.2	Agitación	51
6.1.3	Calentamiento	53
6.1.4	Hoja de especificación del extractor	55
6.2	Adsorbedor	57
6.2.1	Diseño a partir de datos de laboratorio	57
6.2.2	Cambio de escala	61
6.2.3	Cálculo de parámetros de diseño	64
6.2.4	Diseño mecánico	66
6.2.5	Hoja de especificación del adsorbedor.....	71
7.	BALANCE ECONÓMICO.....	73
7.1	Estimación del capital inmovilizado	73
7.2	Estimación del coste de capital fijo	76
7.3	Estudio de la viabilidad del proceso	81
7.4	Análisis de la sensibilidad.....	84
8.	IMPACTO AMBIENTAL.....	87
9.	SEGURIDAD.....	89
9.1	Medidas de seguridad generales	89
9.2	Análisis HAZOP	90
11.	BIBLIOGRAFÍA.....	97
ANEXOS.....		109
ANEXO I:	HOJAS DE ESPECIFICACIÓN DE LAS RESINAS	111
ANEXO II:	DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO	121
ANEXO III:	BALANCE ECONÓMICO PARA RENTABILIDAD DE LA PLANTA	125



RESUMEN Y PALABRAS CLAVE

Este trabajo propone un proceso de obtención de compuestos fenólicos a partir de bagazo de cerveza (BSG). Para ello se estudian diferentes alternativas para cada una de las etapas del proceso: pretratamiento, extracción y recuperación de los compuestos fenólicos. La planta piloto dimensionada tiene una capacidad de tratamiento de 160 kg/d de BSG húmedo. El proceso incluye un pretratamiento del BSG mediante molienda, una extracción sólido-líquido utilizando acetona como disolvente y una recuperación de compuestos fenólicos mediante adsorción en lecho fijo con una resina polimérica y desorción posterior del producto con etanol. El rendimiento global de fenólicos del proceso propuesto es del 60 %.

El análisis económico determina que la planta no es viable económicamente salvo subvención o precio de venta elevado del producto. El estudio se completa con un análisis básico de impacto ambiental y seguridad de la planta.

Palabras clave: bagazo de cerveza (BSG), antioxidante, compuestos fenólicos, extracción, adsorción, planta piloto.

ABSTRACT AND KEYWORDS

In this project, a process for obtaining phenolic compounds from Brewer's Spent Grain (BSG) is proposed. For this, different alternatives are studied for each of the process stages: pretreatment, extraction and phenolic compounds recovery. The pilot-scale plant has a treatment capacity of 160 kg/d of wet BSG. The process includes a BSG pretreatment by grinding, a solid-liquid extraction using acetone as solvent and a phenolic compounds recovery by fixed-bed adsorption with a polymeric resin and subsequent desorption of the product with ethanol. The total phenolic yield of the proposed process is 60%.

The economic analysis determines that the plant is not economically viable unless subsidy or a high product sale price. The study is finished with a basic analysis of environmental impact and plant safety.

Keywords: brewer's spent grain (BSG), antioxidant, phenolic compounds, extraction, adsorption, pilot plant.



Universidad de Valladolid

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

1. INTRODUCCIÓN

1.1 BAGAZO DE CERVEZA (BSG)

El bagazo de cerveza (BSG) es un subproducto residual de la malta obtenido en uno de los primeros pasos del proceso de elaboración de la cerveza. Concretamente se obtiene después de la etapa de fabricación del mosto (Fillaudeau et al., 2006).

Para su obtención, la malta se muele y se somete a un proceso de maceración. Tras esta operación, la parte insoluble del grano de cebada está en solución con el mosto soluble (líquido). Este mosto, que posteriormente fermentará a cerveza, se filtra y se separa del residuo sólido (BSG). El BSG conseguido es, por tanto, un subproducto obtenido en el proceso de elaboración de la cerveza que presenta un importante potencial de valorización debido a su composición rica en proteínas, carbohidratos y compuestos fenólicos, entre otros.

A continuación se presenta el esquema del proceso mediante el cual se obtiene el BSG:

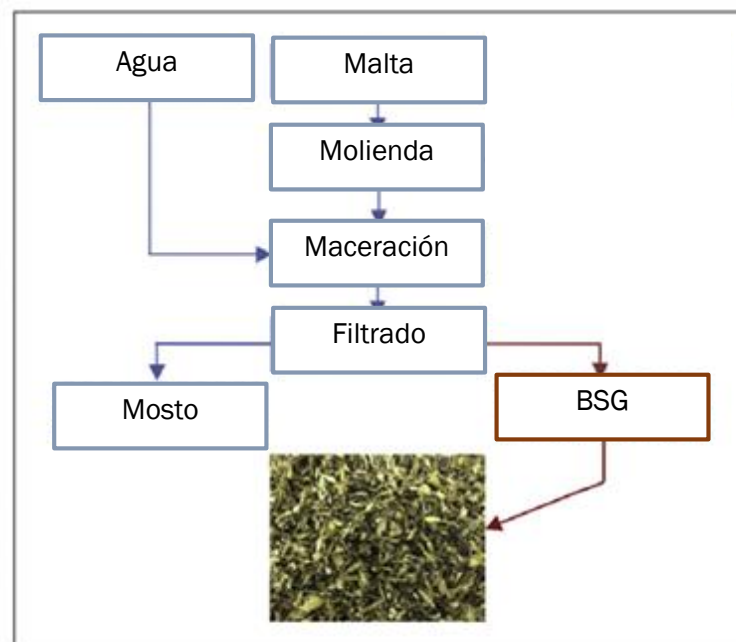


Figura 1.1. Proceso de elaboración de BSG. (Adaptado de Socaci et al., 2018)

Este subproducto representa alrededor del 85% de los subproductos generados en el proceso de obtención de la cerveza, lo que corresponde con el 31% del peso de la malta original. La proporción de BSG obtenida es de 20 kg por cada 100 litros de cerveza fabricada (Aliyu y Bala, 2011), por lo que se consiguen grandes volúmenes a bajo coste durante todo el año.

La producción anual mundial se estima en 30 millones de toneladas (Socaci et al., 2018) y en la Unión Europea aproximadamente en 3,4 millones de toneladas (McCarthy et al., 2012).

1.1.1. Composición

El BSG es un material lignocelulósico, formado principalmente por fibra y proteínas, que contiene algunos compuestos de gran interés como oligo y polisacáridos, y polifenoles (Mussatto, 2009). Está formado por las cáscaras del grano de cebada que se obtienen como residuo sólido tras la producción de mosto en el proceso de elaboración de la cerveza. En estas cáscaras del grano se encuentran los compuestos fenólicos de gran interés industrial.

A continuación se muestran y detallan los componentes que contiene este tipo de residuo (Guido y Moreira, 2017; Mussatto et al., 2004; Mussatto et al., 2006; Meneses et al., 2013; Xiros et al., 2008; Robertson et al., 2008).:

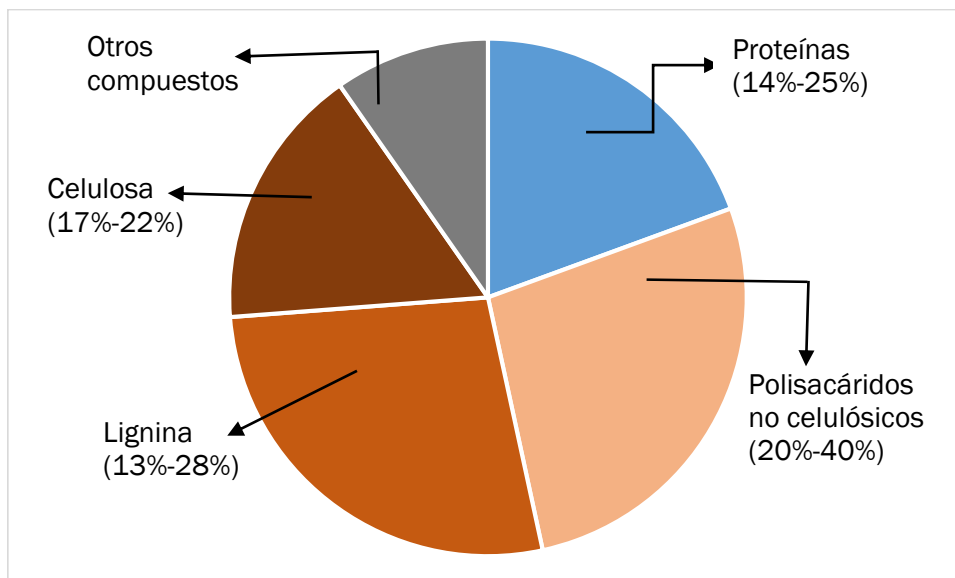


Figura 1.2. Componentes del BSG.

Como se observa en la Figura 1.2, el BSG está compuesto principalmente por fibra (aproximadamente un 70% del sólido). De esta fibra, entre el 13% y el 28% es lignina, mientras que un 17-22% corresponde a la celulosa, y el otro 20-40%

se refiere a los polisacáridos no celulósicos. Otra parte del sólido, entre el 14% y el 25%, representa las proteínas. El porcentaje restante está formado por otros compuestos minoritarios, entre los que se encuentra el almidón, carbohidratos, minerales en concentraciones inferiores a 0,5% (Huige, 1994; Pomeranz y Dikeman, 1976), vitaminas, y compuestos fenólicos.

Las cantidades indicadas para cada componente son variables porque dependen de la variedad y calidad de la cebada y de las condiciones de malteado y maceración.

Como se ha mencionado anteriormente, dentro del grupo de otros compuestos minoritarios se encuentran los compuestos fenólicos. Estos productos constituyen el 0,7%-2% del BSG (Robertson et al., 2008; Xiros et al., 2008). Entre ellos se encuentran los ácidos fenólicos mono- y di-méricos (Mussatto et al., 2006), como el ácido ferúlico, p-cumárico, sinápico, y cafeico; oligosacáridos; y polisacáridos (Mussatto et al. 2007b; Meneses et al. 2013; Bartolomé et al. 2002; Bartolomé and Gómez-Cordovés 1999; Socaci et al., 2018). El BSG se puede convertir en un producto valioso si se recuperan estos productos extrayéndolos, purificándolos, concentrándolos, y reutilizándolos.

1.1.2. Aplicaciones

Las principales aplicaciones que se pueden dar al BSG se describen a continuación:

- **Alimento para animales** (Huige, 2006; Kasperovich et al., 2009). La presencia de proteínas y azúcares lo convierten en buen alimento para animales como aves de corral, cerdos, peces y pollos (Belibasakis y Tsirgogianni, 1996; Dhiman et al., 2003; Mussatto et al., 2006).
- **Procesos biotecnológicos**, como cultivo de hongos y actinobacterias (Mussatto et al., 2004); sustrato para microorganismos; y producción de enzimas (Robertson et al., 2010; Terrasan et al., 2010; Mussatto et al., 2004). Otra aplicación de este campo sería utilizarlo como aditivo en la elaboración de cerveza (Mussatto et al., 2004).
- **Producción de biocombustibles** (Mussatto et al., 2013; Xiros y Christakopoulos, 2009; Awolu e Ibileke, 2011). El BSG contiene un elevado contenido en carbohidratos, los cuales se pueden transformar por hidrólisis dando lugar a azúcares fermentables útiles en la producción de biocombustibles.
- Fuente de **obtención de productos de alto valor añadido**, como xilosa (Mussatto y Roberto, 2008), arabinosa (Carvalho et al.,



2004), hemicelulosas oligoméricas y poliméricas (Roos et al., 2009), y compuestos fenólicos (Moreira et al., 2012, 2013; McCarthy et al., 2013b; Meneses et al., 2013). También se ha utilizado como materia prima para la producción de xilitol y arabitol (Mussatto et al., 2004).

- **Dietas humanas** por derivar de materias primas aptas para el uso de los seres humanos. El BSG se emplea en alimentos cuando se quiere aumentar el contenido en fibra, disminuir el contenido calórico y aumentar la cantidad de proteínas. Por ejemplo, la harina de alto contenido en proteínas elaborada a partir de BSG se puede utilizar para fabricar productos de panadería como panes y galletas (Huige, 2006; Mussatto et al., 2006).
- **Obtención de antioxidantes naturales y alternativa a antioxidantes sintéticos** debido a que en la cáscara de los granos de cebada se encuentran distintos compuestos antioxidantes que se pueden extraer y utilizar como tal (Farcas et al., 2015; Mussatto, 2014).
- **Otras aplicaciones.** Otras posibles aplicaciones que se podría dar al BSG son las siguientes: Producción de energía (Mussatto et al., 2004); componente de ladrillos de carbón vegetal para aumentar su porosidad (Russ et al., 2005) debido a su alto contenido en fibra y baja cantidad de cenizas; manufactura de papel (Mussatto et al., 2004); protección del ADN en células humanas linfáticas U937 gracias a la actividad antioxidante que presenta el BSG (Collins, 2004); y adsorbente de compuestos orgánicos volátiles de los gases residuales (Mussatto et al., 2006) y para la eliminación de metales pesados en disoluciones acuosas.

1.2 COMPUESTOS FENÓLICOS ANTIOXIDANTES

Los compuestos fenólicos son metabolitos secundarios que presentan actividades biológicas importantes. Se obtienen de los residuos sólidos y líquidos de las corrientes residuales de los procesos agroindustriales y alimentarios. Comercialmente presentan propiedades de interés ya que actúan formulación de novedosos alimentos funcionales (Pérez-Larrán et al., 2017). Estos compuestos fenólicos presentan un anillo aromático con uno o más sustituyentes hidroxilo (Patente: PCT/EP2007/055815). Se biosintetizan de como agentes de protección ante la oxidación y son muy empleados en la

forma natural en plantas y organismos marinos de los cuales pueden ser extraídos (Shavandi et al., 2018).

1.2.1 Tipos

Existen diferentes maneras de clasificar los compuestos fenólicos antioxidantes. Una de las formas más admitida es la propuesta por Shan et al., 2005 y Brewer, 2011 y que se presenta en la figura adjunta:

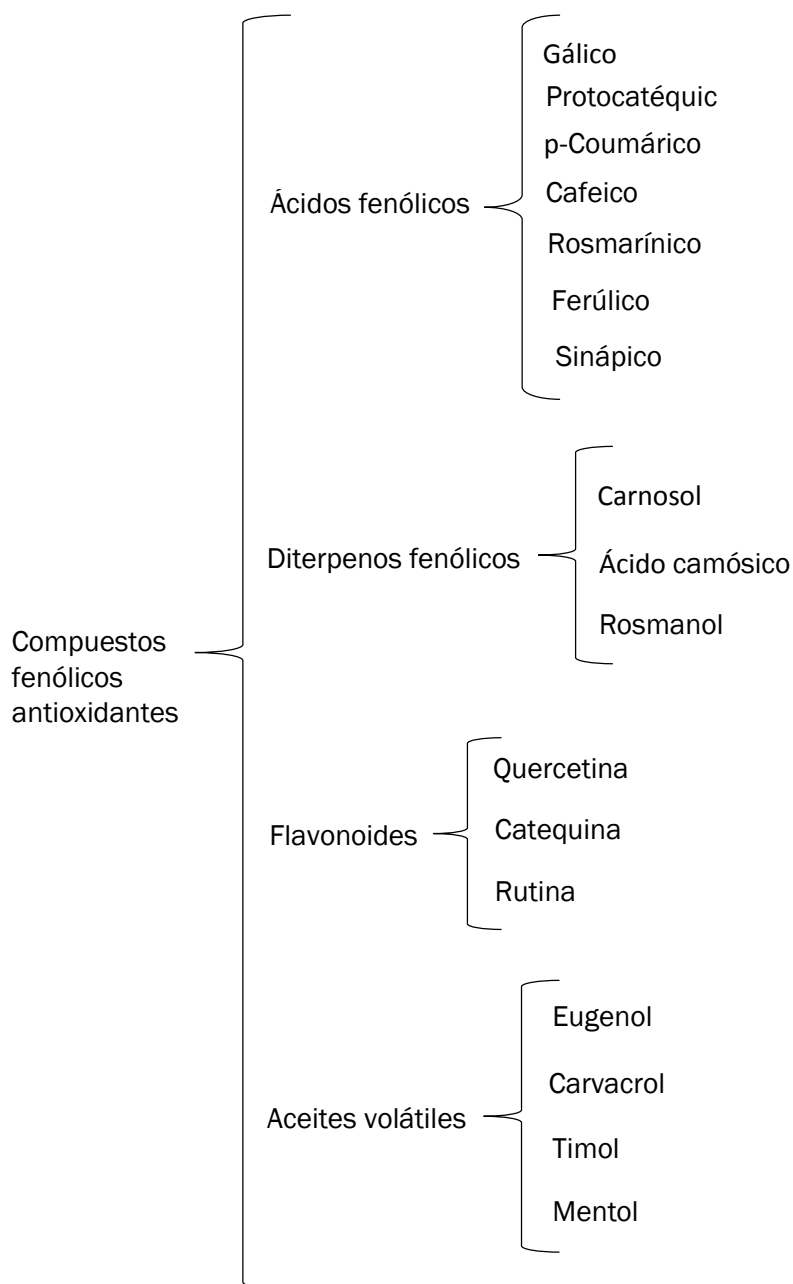
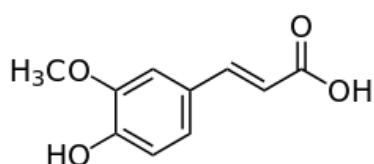


Figura 1.3. Clasificación de los compuestos fenólicos antioxidantes.

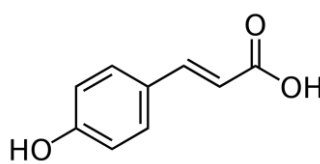
Como se aprecia en la Figura 1.3, los compuestos fenólicos antioxidantes se dividen en cuatro grupos principales: los ácidos fenólicos, los diterpenos fenólicos, los flavonoides y los aceites volátiles. Dentro de cada una de estas clases se incluyen a su vez diferentes especies fenólicas antioxidantes de propiedades similares.

1.2.2 Compuestos fenólicos en el BSG

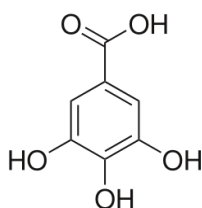
El BSG contiene diferentes tipos de compuestos fenólicos. Entre estos compuestos fenólicos tienen un gran interés las especies antioxidantes. Dentro de este grupo los compuestos más abundantes son los **ácidos hidroxicinámicos** y los **flavonoides**. Entre los ácidos destacan el ferúlico (FA) y el p-coumárico (p-CA) (Mussatto et al., 2007b; Bartolomé et al., 2002; Robertson et al., 2010; Athanasios et al., 2007; Moreira et al., 2013; McCarthy et al., 2013b), aunque también aparecen los ácidos gálico, cafeico y sinápico. La acción de estos ácidos es actuar como antioxidantes atrapando los radicales libres (Engeseth y Geldof, 2011). Por su parte, los flavonoides mayoritarios en este tipo de compuestos son la catequina y la quercetina (Meneses et al., 2013), los cuales se encargan de eliminar esos radicales libres (Engeseth y Geldof, 2011). La estructura de estos compuestos fenólicos antioxidantes considerados de mayor interés en el BSG se presenta a continuación en la Figura 1.4:



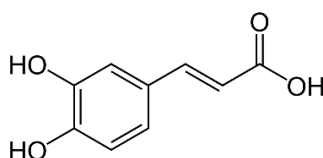
Ácido ferúlico



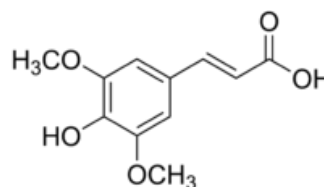
Ácido p-coumárico



Ácido gálico



Ácido cafeico



Ácido sinápico

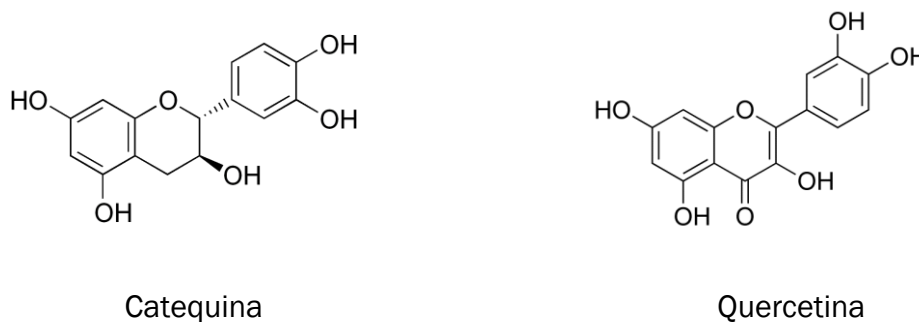


Figura 1.4. Estructura de los principales compuestos fenólicos antioxidantes que contiene el BSG.

1.2.3 Propiedades

Una de las principales propiedades que presentan los compuestos fenólicos es la actividad antioxidante. Esta actividad antioxidante está determinada por las siguientes características (Rice-Evans et al., 1997):

- Su reactividad como agente donador de electrones de hidrógeno. Esta propiedad está ligada al potencial de reducción que presentan.
- El destino del radical antioxidante. Éste vendrá dado por su capacidad para estabilizar y deslocalizar el electrón apareado.
- Su reactividad con otros antioxidantes.
- El potencial de transición del metal quelante.

Esta propiedad antioxidante podría explicar una parte de las posibles propiedades quimiopreventivas del cáncer (Bonfili et al., 2007).

Dichos compuestos también presentan propiedades antialérgicas, antiproliferativas y antiinflamatorias (Fu Y et al., 2006). Además presentan un potencial antioxidante y antimicrobiano y efectos protectores y estabilizadores sobre el color de los alimentos y su aroma (Kammerer et al., 2019).

1.2.4 Aplicaciones

Las propiedades de los compuestos fenólicos marcan su ámbito de aplicación, donde se distinguen tres grandes campos: aplicaciones médicas, aplicaciones como alimentos funcionales y aplicaciones en biomateriales. A continuación, en la Tabla 1.1., se especifican algunos de los usos principales que presentan este tipo de compuestos en cada uno de estos grupos:

APLICACIÓN	PROPIEDADES	REFERENCIA
Aplicaciones médicas	Protección y prevención de ciertos tipos de cáncer y otras enfermedades crónicas	Barbosa-Pereira et al., 2013; Krishnaswamy et al., 2013; Naczki y Shahidi, 2004; Kammerer et al., 2011; Soto et al., 2011; Oyenihi y Smith, 2019)
	Actuación contra el envejecimiento y contra enfermedades autoinmunes, inflamatorias, coronarias y degenerativas	Odeh y Cornish, 1995; Erlund, 2004; German y Walzem, 2000; Seifried et al., 2007)
	Protección contra el daño del ADN en las células U937 linfocíticas humanas	McCarthy et al., 2012
	Empleo en productos cosméticos ya que son efectivos para tratar el envejecimiento prematuro	Patente: PCT/EP2007/055815; Kammerer et al., 2011; Soto et al., 2011; Joshi y Pawar, 2015; Thring et al., 2009; Zillich et al., 2015
	Aparición en productos farmacéuticos debido al gran potencial de antocianinas que presentan	Kammerer et al., 2011; Soto et al., 2011; Castañeda-Ovando et al., 2009
	Actuación como estimulantes de la formación de hueso, la mineralización, y la supervivencia de los osteoblastos	Shavandi et al., 2018
	Uso como estabilizantes en la fabricación de tejidos dentales, así como en la válvula cardiaca y arterias	
	Estimulación en la remineralización y regeneración ósea	
	Participación como soporte antidiabetes mediante polímeros injertados con polifenoles	
	Empleo en compuestos para curar heridas mediante partículas de polifenol encapsuladas	
Regeneración del cartílago en la artritis		
Alimentos funcionales	Presencia en bebidas, como por ejemplo en el vino o el vinagre	Kammerer et al., 2015; Soto et al., 2011
	Empleo como conservantes naturales de alimentos ya que retrasan, controlan o inhiben la oxidación y el deterioro de los alimentos	Baenas et al., 2013
	Uso en pigmentos naturales y colorantes en alimentos y bebidas	Vinha et al., 2018
Biomateriales	Uso como reticuladores de colágeno para fortalecer las fibras de colágeno en los tejidos biológicos	Shavandi et al., 2018
	Participación como inhibidores de enzimas proteolíticas	
	Anticalcificación de elastina para injertos vasculares	

Tabla 1.1. Principales aplicaciones de los compuestos fenólicos.

1.3. PROCESO DE OBTENCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS ANTIOXIDANTES A PARTIR DE BAGAZO DE CERVEZA

El BSG contiene diferentes componentes de importante valor añadido que pueden ser extraídos para su utilización en diferentes campos de aplicación. Uno de esos componentes son los compuestos fenólicos antioxidantes, cuyas propiedades y aplicaciones se han citado anteriormente.

El proceso de obtención de compuestos fenólicos procedentes de materias vegetales consta de tres etapas principales: pretratamiento, extracción y purificación (Routray y Orsat, 2012). Por lo tanto, el diagrama básico de bloques del proceso sería de la siguiente manera (Figura 2.1):

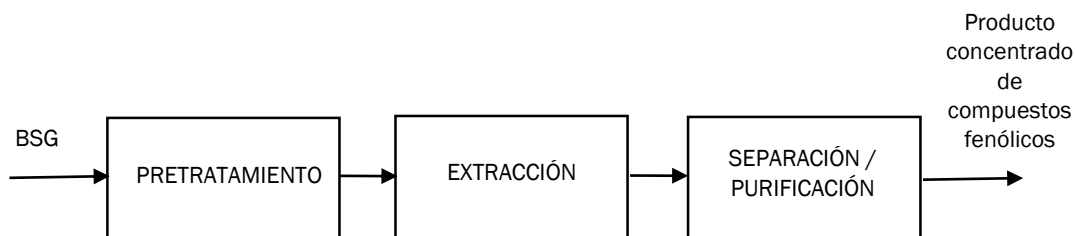


Figura 2.1. Diagrama de bloques del proceso de obtención de compuestos fenólicos a partir de bagazo de cerveza.

1) Pretratamiento

El pretratamiento consta de diferentes procesos destinados a modificar la estructura del BSG y facilitar el acceso del disolvente a los compuestos fenólicos en la posterior etapa de extracción. Además, se aumenta el área superficial de contacto entre el disolvente y el soluto (compuesto fenólico) en la posterior etapa de extracción. También ayudan a modificar la estructura lignocelulósica de los materiales favoreciendo el acceso a los compuestos fenólicos de interés. Algunos de estos procesos son la maceración, la homogeneización o la molienda (Routray y Orsat, 2012). Las propiedades que más influyen en la elección del pretratamiento apropiado son: la polaridad, la acidez, la presencia de grupos hidroxilo y anillos aromáticos, los niveles de concentración, y la complejidad de la matriz (Routray y Orsat, 2012; Stalikas, 2007).

2) Extracción

Representa la etapa más importante en la recuperación de los compuestos fenólicos. El proceso de extracción es un fenómeno basado en el transporte



de materia del compuesto de interés a partir de una mezcla sólida o líquida. Esta separación se lleva a cabo por las distintas solubilidades que presentan los diferentes componentes de la mezcla en un disolvente determinado.

Los compuestos fenólicos se encuentran situados en la cáscara de los granos de BSG, lo que constituye la matriz sólida. Utilizando un disolvente adecuado se consigue separar dichos compuestos de la matriz para su posterior aprovechamiento. Por ello, el tipo de extracción que se realizará será una **extracción sólido-líquido**.

Existen diferentes métodos para llevar a cabo este tipo de extracción. Por un lado están las técnicas convencionales S/L, entre las que se encuentran la extracción con un disolvente o la extracción Soxhlet. Por otro lado han aparecido técnicas de extracción más avanzadas que podrían servir para cumplir este objetivo, como son la extracción microondas asistida, la extracción por ultrasonido, y la extracción con fluidos supercríticos.

También es de interés nombrar los principales parámetros que influyen en este proceso: tipo de compuesto a extraer, tipo de disolvente empleado, tamaño de partículas sólidas, relación S/L, temperatura, presión, y la presencia de otras sustancias presentes en la materia prima que puedan interferir (Stalikas, 2007).

3) Purificación

Del proceso de extracción se obtiene un extracto líquido en el que se encuentran disueltos los compuestos fenólicos. Para separar estos productos deseados de los compuestos no fenólicos (proteínas, azúcares,...) presentes en el extracto es necesaria una etapa posterior de purificación que tendrá como objetivo concentrar los compuestos de interés (Vichapong et al., 2010) y dar como resultado un extracto enriquecido en compuestos fenólicos (Pérez-Larrán et al., 2017).

Esta etapa suele estar formada por una serie de operaciones consecutivas que eliminan tanto el disolvente como los compuestos no deseados. Una opción para esta operación sería una etapa de adsorción que separe los compuestos fenólicos de la mezcla precedida de un proceso de membranas (ultrafiltración) para eliminar las proteínas y otros polisacáridos presentes en el extracto.

La necesidad de esta etapa de separación por membranas dependerá de la concentración de proteínas y otros polisacáridos (azúcares, almidón) presentes en el extracto.



2. OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Grado se realiza en el marco del proyecto “*Transformación de las fracciones lignocelulósicas del bagazo de cerveza en productos con valor energético y alimentario*” financiado por la Junta de Castilla y León (VA010P17) y concedido al Grupo de Investigación Reconocido de Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos (GIR 30) de la Universidad de Valladolid, que pertenece al Instituto de Procesos Sostenibles de la misma universidad.

El objetivo global del proyecto es **desarrollar un proceso de obtención de compuestos fenólicos a partir de bagazo de cerveza (BSG)** para su aplicación en medicina, alimentación o biomateriales, y diseñar una planta piloto para dicho fin. La capacidad de tratamiento de la planta será de 160 kg/d de BSG húmedo que corresponde a un valor de producción media de BSG de una microcervecera española.

Los objetivos parciales del proyecto son los siguientes:

1. **Revisar la bibliografía** disponible para obtener la información necesaria con la que realizar la propuesta de proceso adecuada para la obtención de compuestos fenólicos a partir de BSG.
2. **Seleccionar y dimensionar los equipos principales** (extractor y adsorbedor) de la planta piloto. Para ello se realizarán los balances de materia oportunos y el diagrama de bloques correspondiente.
 - 2.1 Del **extractor** se calcularán sus dimensiones principales: diámetro y longitud y se propondrá un sistema de agitación y mezcla y calentamiento adecuado.
 - 2.2 El **adsorbedor** a escala piloto se dimensionará tomando como base datos experimentales a escala laboratorio. Se determinarán los principales parámetros de operación y diseño y se realizará el diseño mecánico de este equipo.
3. Realizar un **estudio económico** de la planta junto con un análisis de sensibilidad del proceso.
4. Analizar el **impacto ambiental** que puedan provocar los residuos de la planta.
5. Establecer las principales medidas de **seguridad** a implementar en la planta y realizar un análisis HAZOP del extractor.



3. SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS

En este apartado se van a exponer las diferentes alternativas de operación para cada una de las tres etapas del proceso de obtención de compuestos fenólicos a partir de BSG. Finalmente se escogerá la técnica más adecuada para cada una de ellas.

3.1 PRETRATAMIENTO

Algunas de las posibles alternativas ya mencionadas anteriormente son la maceración, la homogeneización y la molienda.

La **maceración** consiste en dejar el sólido (BSG) sumergido en un líquido con la finalidad de ablandar dicho sólido y poder facilitar la separación de los compuestos solubles.

La **homogeneización** es un proceso físico que consiste en convertir un componente de la mezcla heterogéneo en uno homogéneo para así conseguir que toda la mezcla tenga las mismas propiedades utilizando la agitación y mezcla. Esto supone romper tejidos y enlaces entre las moléculas y facilitar el acceso a los compuestos de interés.

La **molienda** se basa en romper la cáscara del grano, que es donde se encuentran los compuestos fenólicos, y a su vez desintegrarla para que sea más fácil acceder a ellos. Para obtener el máximo rendimiento, Fernández y colaboradores (Fernández et al., 2008) consideran que para extraer tocoferol, otro tipo de compuesto antioxidante, hay que utilizar de un tamaño de partícula de 0,85 mm. Al ser el tocoferol un compuesto similar a los compuestos fenólicos objeto de estudio en este trabajo, hay que prever que para estos últimos también sea necesario romperlos hasta un tamaño próximo a los 0,85 mm.

3.2 EXTRACCIÓN

Las diferentes técnicas de extracción de compuestos fenólicos presentes en BSG aparecen explicadas con detalle en Guido y Moreira (2017). A



continuación se realiza una breve descripción de los métodos más importantes. Tras ello, se finaliza este apartado adjuntando la Tabla 3.1 y la Tabla 3.2 donde se señalan, respectivamente, las principales ventajas e inconvenientes de cada método seleccionado y los disolventes apropiados, así como sus condiciones de operación óptimas según diferentes estudios realizados.

1) Extracciones convencionales S/L

La extracción S/L convencional consiste en una extracción directa de la muestra fresca con un disolvente y utilizando un extractor, homogeneizador o baño de ultrasonidos durante un tiempo determinado. Los disolventes a emplear suelen ser metanol, etanol y acetona, y sus correspondientes mezclas con agua: metanol/agua, etanol/agua y acetona/agua.

1.1) Con agua

La extracción utilizando únicamente agua es una técnica sencilla y muy poco contaminante ya que no emplea ninguna sustancia orgánica y además es muy útil para el fraccionamiento de biomasa (Garrote et al., 2007). En esta extracción, el material sólido se pone en contacto con agua o vapor para así separar los compuestos fenólicos del resto del grano de BSG.

La temperatura necesaria para poder separar los compuestos fenólicos se encuentra en el intervalo entre 160°C y 250°C (Garrote et al., 2007). Sin embargo, estas temperaturas son demasiado altas, lo que podría causar la degradación de los polifenoles. Para no perjudicar a los compuestos fenólicos se deben emplear temperaturas inferiores a 70°C (Rajbhar et al., 2014), las cuales no son suficientes para romper todos los enlaces y poder conseguir así una separación efectiva de los productos deseados, con lo que se logran rendimientos de extracción bajos.

1.2) Con disolvente

Como ya se ha indicado, los disolventes más empleados para la extracción de polifenoles del BSG son el metanol, el etanol y la acetona, y la mezcla de los mismos con agua. Esta técnica es bastante efectiva y fácil de usar, aunque necesita gran cantidad de disolventes orgánicos y un elevado tiempo de extracción.

Tras varios estudios, Meneses et al. (2013) determinó que la mejor recuperación de compuestos fenólicos ocurría utilizando una mezcla de acetona/agua como disolvente con un 60% de acetona, a una temperatura de 60°C y con un tiempo de extracción de 30 minutos. De

esta manera se alcanza un rendimiento de $9,90 \text{ mg} \pm 0,41 \text{ mg GAE}$ (equivalente de ácido gálico) /g BSG seco.

1.3) Con álcali

La extracción alcalina es un tipo de extracción S/L que utiliza una sustancia alcalina como disolvente. Para la extracción de polifenoles a partir de BSG el compuesto más utilizado es el hidróxido de sodio (NaOH) en diferentes concentraciones.

Varios investigadores realizaron estudios acerca de las diferentes condiciones de operación para este método de extracción. En cuanto a la temperatura empleada, ésta suele rondar la temperatura ambiente (20-25°C) durante un tiempo de extracción muy elevado (16-17 h). Además, en algunos casos, es necesario un pretratamiento previo con otra sustancia, como puede ser ácido sulfúrico, lo que también puede modificar las condiciones de operación. Este es el caso de la extracción alcalina óptima para Mussatto et al (2007a, 2007b), la cual realiza un pretratamiento previo con ácido sulfúrico (H₂SO₄) y posteriormente lleva a cabo la extracción con un 2% de NaOH 0,5M como disolvente, a 120°C durante 90 minutos. Los rendimientos obtenidos de esta manera son: 9,65 mg de FA (ácido ferúlico)/g lignina solubilizada; y 9,22 mg p-CA (ácido p-coumárico)/g lignina solubilizada.

1.4) Extracción Soxhlet

En este tipo de extracción, la muestra sólida se pulveriza y se coloca en un cartucho de un material poroso. Este cartucho se sitúa en la cámara del extractor Soxhlet. A la vez, el disolvente que se va emplear se introduce en un matraz y se calienta, de forma que los vapores que condensan caen sobre el cartucho que contiene la muestra extrayendo los compuestos solubles. Los disolventes necesarios para que esto se produzca son: metanol, etanol, acetona, dietiléter, diclorometano, n-hexano, etilacetato, y mezclas de alcohol y acetona con agua. Esta técnica es fácil de realizar y no necesita ningún proceso de filtración adicional. Sin embargo, necesita un elevado tiempo de extracción y grandes cantidades de disolventes caros y peligrosos, además de no permitir agitación.

Según los estudios realizados por Moreira et al. (2012), las condiciones de operación más efectivas se basan en emplear 150 mL de etanol como disolvente por cada 3 g de BSG, y dejar que el sistema de extracción funcione durante 4 horas. Como resultado se obtiene un rendimiento de FA de $0,0014 \pm 0,0001 \%$, rendimiento menor en comparación con las otras técnicas de extracción convencionales.



2) Técnicas de extracción avanzadas

2.1) Extracción asistida con microondas

Las microondas son ondas electromagnéticas que operan normalmente a una frecuencia de 2,45 GHz. Por ello pueden interactuar con moléculas polares como el agua y generar calor. Al aumentar la temperatura aumenta también la difusión y la capacidad de los disolventes de solubilizar solutos ya que disminuye la tensión superficial y la viscosidad del soluto (Wijngaard et al., 2012). No obstante, es importante tener en cuenta que una temperatura demasiado alta puede generar compuestos indeseados y degradar los propios compuestos fenólicos a recuperar (Tsubaki et al., 2010; Liazid et al., 2007). Además se puede llevar a cabo en un corto periodo de tiempo, a bajo coste, con poco disolvente y sin ser contaminante con el medio ambiente. Su mayor inconveniente es la necesidad de una filtración posterior. Los disolventes utilizados con esta técnica están el metanol, la acetona, y una solución acuosa de NaOH.

Moreira et al. (2012) realizó un experimento con esta tecnología microondas (MW) mezclando 1 g de BSG con 20 mL de NaOH al 0,75% durante 15 minutos y a 100°C. En la prueba se obtuvo un porcentaje de FA de $1,31 \pm 0,04\%$. En general, debido a las altas temperaturas, se obtienen eficiencias elevadas.

2.2) Extracción asistida por ultrasonido

Como en todas las técnicas de extracción se modifican las propiedades físicas de un disolvente para reducir la tensión superficial y así mejorar la transferencia de masa (Azmir et al., 2013; Esclapez et al., 2011). En el caso del ultrasonido (US) el mecanismo que motiva esta operación es el uso de vibraciones mecánicas causadas por ondas de sonido con frecuencias mayores a 20 kHz. Estas vibraciones mecánicas causan ciclos de expansión y compresión en el medio creando microburbujas en el líquido. Cuando estas burbujas no pueden absorber energía se colapsan y aparece el efecto de cavitación. Este colapso también causa un cambio en la temperatura y presión dentro de la burbuja que genera una energía útil para que se produzcan las reacciones químicas. En el instante en que las burbujas de cavitación implosionan, golpean la superficie sólida de la materia causando la liberación de los compuestos deseados (Joana Gil-Chávez et al., 2013). El disolvente usado mayoritariamente en esta técnica es el etanol en pequeñas cantidades, reduciendo además el tiempo de extracción y la temperatura necesaria.

Se dispone de alguna información experimental con este método de extracción. Las condiciones de operación varían en función de la materia prima empleada. El estudio con malta lo realizó Papagiannopoulos et al. (2002) utilizando 14 mL de disolvente a 60°C durante 10 minutos, mientras que el estudio con cebada fue llevado a cabo por Wang et al. (2013) utilizando etanol a 50°C con un tiempo de extracción de 18 min. Las conclusiones del primer experimento fue una recuperación de proantocianidina del 97% mientras que en el segundo caso se obtuvo 19,68 mg GAE /g.

2.3) Extracción con fluidos supercríticos

Para emplear este tipo de extracción es necesario que el disolvente alcance el estado supercrítico. Este estado se alcanza cuando la temperatura y la presión superan su valor crítico. El fluido en estas condiciones tendrá características tanto de líquidos como de gases. Durante la operación la materia es cargada en un depósito. Este depósito está presurizado con el fluido mediante una bomba. Posteriormente el fluido con los compuestos disueltos pasa por unos separadores de donde se pueden recoger los productos fenólicos. Es un método muy caro aunque muy limpio y respetuoso con el medio ambiente. Los disolventes que se emplean son principalmente acetona y etanol. Datos publicados de Fernández et al., (2008) señalan que aplicando una temperatura de 315 K y a una presión de 35 MPa, se obtiene un rendimiento relativo al tocoferol de 2 mg/L.

2.4) Mezclas eutécticas de bajo punto de fusión (DES)

Otra posible técnica desarrollada en los últimos años es la que utiliza mezclas eutécticas de bajo punto de fusión como mecanismo para separar los compuestos fenólicos. Estas mezclas son las que se obtienen al calentar dos o más sólidos inmiscibles en una determinada proporción. Estos sólidos sufren un cambio de fase y se transforman en líquidos al calentarse hasta una temperatura determinada. Este punto es el denominado punto eutéctico. Una vez que se ha formado la mezcla eutéctica los componentes se comportan como si se tratasen de un líquido puro (Alonso et al., 2018). De esta manera, los disolventes formados por mezclas de este tipo servirían para detectar enlaces en ciertos componentes de la materia prima y actuar sobre ellos (Ozturk et al., 2018). Además, estos disolventes tienen una toxicidad prácticamente nula y una biodegradabilidad muy alta. Otra ventaja que presentan estas mezclas es que en su formación no se genera ningún tipo de subproducto y por lo tanto no necesita ninguna etapa de



purificación posterior, así como la alta solubilidad en agua y en compuestos orgánicos e inorgánicos (Alonso et al., 2018).

Algunos ejemplos de estos disolventes eutécticos son los siguientes: Cloroformo-Urea (relina), Cloroformo-Glicerol, Cloroformo-Glucosa, Cloroformo-Ácido malónico, Cloroformo-Ácido tartárico y Cloroformo-Ácido cítrico (Alonso et al., 2018).

No se han encontrado estudios en la bibliografía que apliquen esta técnica para obtener compuestos fenólicos a partir de BSG, por lo tanto no se va a contemplar este método como posible alternativa.

	TÉCNICA	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Extracciones convencionales S/L	Extracción con disolventes	<p>Facilidad de uso Buena eficacia Amplia aplicabilidad Buena recuperación de compuestos fenólicos</p>	<p>Necesidad de gran cantidad de disolventes Elevado tiempo de extracción Selección limitada de disolventes Posible degradación de los compuestos deseados Posibilidad de extracción de compuestos no fenólicos Operaciones de purificación posteriores</p>
	Soxhlet	<p>Simple de realizar Fácil de implementar No requiere personal especializado Sin procedimientos de filtración Amplio campo de aplicaciones industriales Gran reproducibilidad y eficacia</p>	<p>Tiempo de extracción elevado Pérdida de compuestos termolábiles Grandes cantidades de disolvente No permiten usar agitación Disolventes caros y peligrosos Etapa de concentración posterior Bajo porcentaje de recuperación</p>
Técnicas de extracción avanzadas	Extracción microondas asistida	<p>Eficacia elevada debido a las altas temperaturas Tiempo de extracción corto Reducción del consumo de disolvente Proceso simple Bajo coste Técnica rápida y sencilla Tecnología verde</p>	<p>Temperaturas muy elevadas generan compuestos indeseados Necesita filtración posterior Baja eficiencia con disolventes o compuestos objetivo no polares o volátiles</p>
	Extracción de ultrasonidos asistida	<p>Alta recuperación de compuestos Menor consumo de disolvente Disolventes más seguros Análisis de propiedades rápidos Genera compuestos fenólicos menos degradados Reducción del tiempo de extracción Reducción de energía Menor uso de disolvente Reducción de temperatura de extracción Extracción selectiva Reducción del tamaño de los equipos Respuesta rápida y aumento de la producción</p>	<p>Falta de uniformidad en la distribución de la energía Disminución de la potencia con el tiempo</p>
	Extracción con fluido supercrítico	<p>Limpia Respetuosa con el medio ambiente</p>	<p>No recomendable para productos que se obtienen a gran escala que solo contienen una pequeña cantidad de compuestos fenólicos Elevado coste económico</p>

Tabla 3.1. Principales ventajas e inconvenientes de las diferentes técnicas de extracción.

	TÉCNICA	COMPOSICIÓN	TIEMPO DE EXTRACCIÓN	T (°C)	CONTENIDO FENÓLICO TOTAL	CONTENIDO FENÓLICO INDIVIDUAL	REFERENCIA
Extracciones convencionales S/L	Extracción con disolvente	BSG + 60% acetona	30 min	60	9,90 mg ± 0,41 mg GAE/g BSG seco	-	Meneses et al. (2013)
	Extracción alcalina	Pretratamiento con H ₂ SO ₄ de BSG + 2% (0,5 M) NaOH	90 min	120 °C	-	FA (9,65 mg/g lignina solubilizada) p-CA (9,22 mg/g lignina solubilizada)	Mussatto et al. (2007a,b)
	Soxhlet	3 g BSG + 150 mL etanol	4h	-	-	0,0014 ± 0,0001 % de FA	Moreira et al. (2012)
Técnicas de extracción avanzadas	Extracción microondas asistida	1 g BSG+ 20 mL NaOH 0,75%	15 min	100 °C	-	1,31 ± 0,04% FA	Moreira et al. (2012)
	Extracción de ultrasonidos asistida	Malta: Malta + 14 mL disolvente	10 min	60°	-	Recuperación de proantocianidina del 97%	Papagiannopoulos et al. (2002)
		Cebada: Cebada + EtOH	18 min	50°	19,68 mg GAE/g	-	Wang et al. (2013)
	Extracción con fluido supercrítico	BSG + 35 MPa	-	40°	-	Tocoferol (2 mg/L)	Fernández et al., 2008)

Tabla 3.2. Condiciones de operación óptimas de cada técnica de extracción. (Adaptada de Guido y Moreira, 2017).

3.3 SEPARACIÓN / PURIFICACIÓN

En el presente trabajo, tras la etapa de extracción, los compuestos fenólicos se encuentran disueltos en un disolvente, por lo que la mezcla estará en fase líquida. Por lo tanto, es posible emplear una matriz sólida donde los compuestos deseados puedan quedar retenidos y separados del resto de la alimentación. Esta recuperación permitiría aprovechar todos los componentes que contiene la materia prima y así lograr la sostenibilidad de los procesos de producción (Pérez-Larrán et al., 2018). Algunos trabajos experimentales señalan que la adsorción-desorción es una operación que puede utilizarse para la separación y concentración de los compuestos fenólicos presentes en los extractos obtenidos a partir de materias de origen vegetal empleadas en la industria alimentaria (Pérez-Larrán et al., 2017). También se ha publicado que la adsorción de compuestos fenólicos es una alternativa llamativa respecto a otras técnicas más avanzadas por su simplicidad de diseño y operación (Soto et al., 2011).

A través de estos antecedentes se puede aceptar que el proceso de adsorción resulta de mayor interés como método de separación y purificación de compuestos fenólicos a partir de BSG.

La adsorción es un proceso por el cual los átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra presente en una determinada fase fluida quedan retenidos en la superficie de otra sustancia que se encuentra en una fase sólida. Esto significa que hay una interacción entre los átomos y moléculas de la fase fluida y la sólida. Dependiendo de la naturaleza de estas interacciones se pueden distinguir tres tipos de adsorción: fisisorción (sin enlaces químicos), quimisorción (con enlaces químicos) y adsorción iónica (Kümmel y Worch, 1990; Akelah y Sherrington, 1981).

3.3.1 Cinética

La adsorción por un sólido de un compuesto presente en una fase fluida puede modelizarse, de forma simplificada, mediante un proceso de etapas en serie. Las etapas que definen el transporte de materia de un soluto hacia el sólido son (Kammerer et al., 2019; Soto et al., 2011):

- 1) Primero, el soluto se difunde desde la fase fluida hasta la película laminar de fluido que rodea al adsorbente: TRANSPORTE GLOBAL.



- 2) La segunda etapa se denomina difusión de película, caracterizada por el transporte a través de la película: TRANSPORTE DE MATERIA EXTERNO.
- 3) En la tercera etapa ocurre la transferencia de materia en los poros del adsorbente. Esta difusión en el interior de los poros se denomina difusión intra-partícula: DIFUSIÓN INTERNA.
- 4) La última etapa está dominada por la interacción (reacción) entre los átomos de la fase fluida con los sitios activos del adsorbente: ADSORCIÓN.

El proceso global puede estar controlado por una o varias etapas. La etapa limitante de la velocidad viene determinada por las características del adsorbente y del adsorbato, y por la naturaleza de la disolución. Otras características que también habrá que considerar son: el tamaño de partícula del adsorbato, el tamaño del poro del adsorbente, la velocidad superficial del flujo, la presión y la temperatura del proceso, la concentración del adsorbato, la afinidad entre adsorbente y adsorbato, y los coeficientes de difusión del adsorbato (Soto et al., 2011). En numerosas ocasiones es la transferencia de materia intrapartícula la que controla el proceso.

La cinética del proceso global ha sido descrita prolijamente aplicando modelos cinéticos de primer orden, pseudo primer orden y pseudo segundo orden. Algunos autores como Rudzinski y Plazinski, consideran que la cinética del proceso global de adsorción se describe mejor modelizando cada una de las etapas respectivas del proceso de adsorción en lugar de tratar de describir todo el proceso mediante un solo modelo cinético (Rudzinski y Plazinski, 2008,2007).

Una buena perspectiva de los modelos existentes para explicar el control del mecanismo de adsorción se puede encontrar en la referencia de Ho y colaboradores (Ho et al., 2000). Estos autores agrupan los modelos en:

- a) Aquellos que suponen que la etapa de controlante es la transferencia de materia (difusión de superficie homogénea, difusión de poros y modelos de difusión heterogéneos).
 - Modelo de Difusión Intrapartícula. Deriva de la segunda ley de Fick y está basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente. La ecuación que rige este proceso es (Weber y Morris., 1963):

$$q_t = k_i \cdot t^{0,5} + C \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde k_i es la constante de difusión intrapartícula; q_t es la concentración de adsorbato en un tiempo t ; y C es una constante.

La representación de esta ecuación dará una línea recta cuando la difusión intrapartícula sea la única etapa limitante de proceso (Vasco y Betancur, 2014).

b) Aquellos que suponen que la adsorción está gobernada por fenómenos superficiales

- Teoría de la Tasa Estadística. Supone un cuasi-equilibrio en la superficie sólida. Se ha empleado para explicar los fundamentos teóricos de las ecuaciones de Lagergren, Elovich, y pseudo primer y segundo orden (Plazinski et al., 2009).
 - Pseudo primer orden: Considera un equilibrio reversible de moléculas orgánicas entre una fase líquida y una sólida. Se puede escribir como una ecuación de Lagergren linealizada.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio; q_t es la cantidad de compuesto de interés adsorbidos en un tiempo t ; y k_f es la constante de velocidad (Burán et al., 2014).

- Pseudo segundo orden: Este modelo y las ecuaciones de Elovich (basada en el supuesto de la adsorción multicapa) muestran comportamientos relacionados para fracciones de coberturas de superficie de hasta 0,9.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{Ec. 3.3})$$

donde k_s es la constante de velocidad; q_t es la cantidad de compuestos fenólicos totales adsorbidos en el tiempo t ; y q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (Burán et al., 2014).

Otro concepto relacionado con la cinética que cabe resaltar es el de **coadsorción**. Este concepto está asociado a la operación en batch o discontinuo y se refiere a la distinta capacidad de adsorción de cada uno de los compuestos adsorbidos en la resina. Este concepto es importante debido a que si dos compuestos presentan la misma coadsorción será muy difícil separar posteriormente en la etapa de desorción el compuesto de interés. Por ello hay que asegurarse antes de realizar la operación de adsorción de que los compuestos que puedan ser adsorbidos en la resina tengan diferente

capacidad de adsorción. Estos experimentos se pueden realizar midiendo la composición del efluente a la salida de la columna y viendo la cantidad de cada compuesto que no ha sido adsorbida.

Un ejemplo es la coadsorción entre fenoles y carbohidratos procedentes de una materia lignocelulósica. Zagklis y Paraskeva (2015) realizaron una serie de experimentos, mostrados en la Figura 3.1, con los que demostraron las distintas capacidades de adsorción de ambos compuestos en distintas resinas. Con ello aseguran la buena eficacia de la etapa de adsorción-desorción.

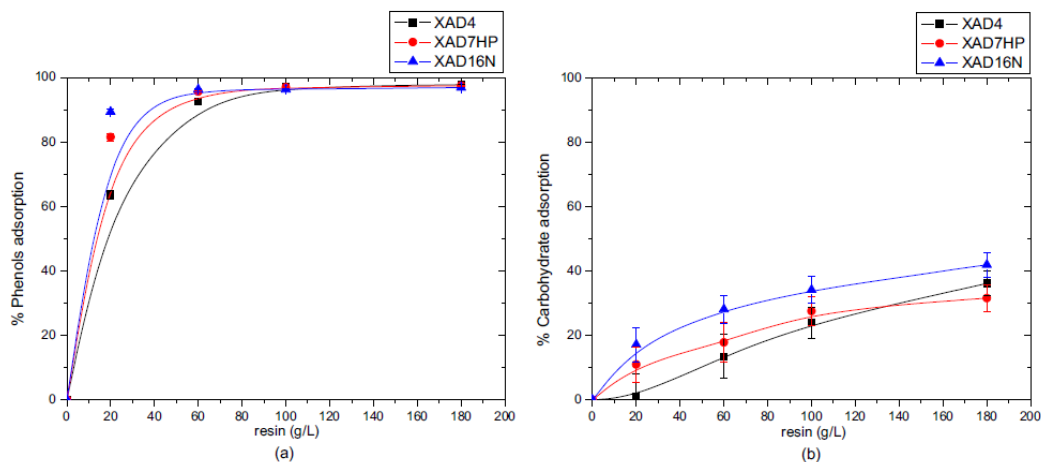


Figura 3.1. Adsorción de compuestos fenólicos (a) y carbohidratos (b) en distintas resinas. (Fuente: Zagklis y Paraskeva, 2015).

Como se puede observar, en cualquiera de las resinas estudiadas, los compuestos fenólicos presentan una mayor capacidad de adsorción que los carbohidratos, por lo que en la desorción será fácil separar ambos compuestos y purificar los fenoles que es el producto de interés.

3.3.2 Equilibrio

Aunque en sentido estricto la adsorción de un compuesto por un sólido adsorbente que está dispuesto en un lecho fijo es un proceso de naturaleza cinética, el conocimiento del equilibrio de adsorción resulta imprescindible para diseñar este tipo de instalaciones. Cualquier proceso real tendrá al menos dos etapas, una primera en la que el soluto se transfiere al adsorbente (ADSORCIÓN) y una segunda en la que el soluto se transporta desde el sólido hacia una fase fluida (REGENERACIÓN). El equilibrio establece la máxima capacidad de adsorción por parte del sólido. Como las etapas directa y de regeneración están relacionadas, el equilibrio es también necesario para el diseño de esta última. Lo que se acaba de señalar no está en contradicción con

el hecho de que en las aplicaciones industriales las condiciones de equilibrio no se suelen alcanzar debido al largo periodo de tiempo necesario. Para mejorar la eficacia, los procesos reales se suelen detener antes de alcanzar el equilibrio. (Kammerer et al., 2019).

En las siguientes líneas se recoge resumidamente la información básica sobre el equilibrio de adsorción.

La capacidad de adsorción depende de los parámetros termodinámicos (Soto et al., 2011), como el cambio de energía libre (ΔG°) de Gibbs, el cambio de entalpía (ΔH°) y el cambio de entropía (ΔS°).

El cambio en la energía libre de Gibbs está dado por la expresión:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_L) \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde R es la constante de gas universal, T es la temperatura absoluta, y K_L (L / mg) es la constante de afinidad del modelo de Langmuir.

Los valores negativos de ΔG° confirman la viabilidad de la adsorción, y sus valores absolutos miden la fuerza impulsora de la adsorción.

Por su parte, los valores negativos o positivos de ΔH° indican la naturaleza exotérmica o endotérmica de la adsorción, respectivamente.

Finalmente, los valores de ΔS° positivos revelan una organización aleatoria del adsorbato en la interfaz sólido/solución.

Los valores ΔH° y ΔS° se pueden obtener a partir de la pendiente y la intersección de la gráfica de van't Hoff:

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

y la entropía de sorción se puede calcular a partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Isotermas

En la práctica, el equilibrio de adsorción se determina experimentalmente mediante ensayos a temperatura constante. Los resultados se ajustan a alguna de las isotermas teóricas conocidas. Estas isotermas relacionan, a temperatura constante, la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio por unidad de peso del adsorbente con respecto a la concentración del adsorbato en la fase fluida.

Seguidamente se enumeran las más habituales (Kümmel y Worch, 1990; Soto et al., 2011). En cualquier libro de texto especializado pueden encontrarse las correspondientes ecuaciones.

- Isoterma de Henry
- Isoterma de Langmuir
- Isoterma de Freundlich
- Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET)
- Isoterma de Temkin
- Isoterma de Redlich-Peterson
- Isotermas de Tóth, Sips y Koble-Corrigan.
- Isoterma de Fowler-Guggenheim e Isoterma de Hill-de Boer
- Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Los datos de equilibrio de adsorción suelen visualizarse en forma gráfica. En la Figura 3.2 se representan 4 tipos de isotermas (Giles et al., 1974; Dabrowski et al., 2005; Bansal y Goyal, 2005):

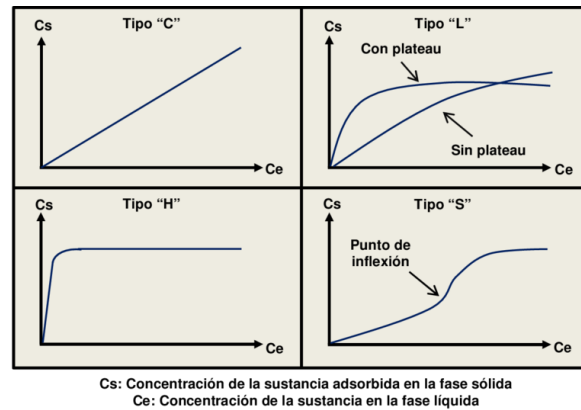


Figura 3.2. Clases de isotermas.

Otro tipo de clasificación es el establecido por la IUPAC, la cual divide las isotermas en seis grupos:

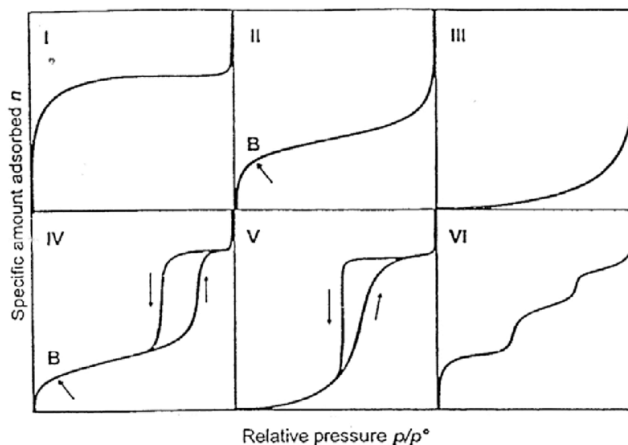


Figura 3.3. Clasificación de isotermas según la IUPAC.

Tras algunas experiencias llevadas a cabo por distintos investigadores, se demostró que las isoterms que mejor se ajustan a la adsorción de compuestos fenólicos son las isoterms tipo Freundlich (Soto et al., 2011), o Langmuir (Bernal et al., 2016) y como además demuestran los estudios realizados por algunos investigadores que utilizaron una materia prima lignocelulósica (Soto et al., 2017; Lin et al., 2017).

Lo habitual al tratar la adsorción de compuestos fenólicos es que sea irreversible. Ello se puede explicar por estas dos razones:

- 1) La quimisorción causada por la unión de adsorbato a grupos funcionales específicos en los sitios activos del adsorbente.
- 2) La polimerización oxidativa de fenólicos sobre la superficie.

En todo caso, además de otras características habituales que definen la adsorción relativas al sólido (como el tamaño de partícula) o relativas a las condiciones de operación, hay que considerar las propiedades del soluto y las posibles interacciones con otros compuestos presentes en la alimentación, pues éstas afectan en gran medida a la afinidad hacia el adsorbente. Esto es lo que sucede con la presencia de diversos fenólicos en la alimentación (Pérez-Larrán et al., 2017) o con la presencia de compuestos fenólicos y otras especies como carbohidratos o proteínas.

3.3.3 Proceso dinámico de adsorción

3.3.3.1 Efecto de las condiciones de operación

Para una buena optimización de la capacidad de adsorción y su velocidad, es muy importante establecer unas correctas condiciones de operación tanto del material adsorbente como del soluto a purificar (Fava et al., 2017).

- pH
 - A pH ácido, la captación de fenólicos por diferentes adsorbentes se incrementa porque los fenoles no están disociados y predominan las interacciones de dispersión (Grant y King, 1990; Dargaville et al., 1996; Dabrowski et al., 2005; Mohanty et al., 2005; Mohan y Karthikeyan, 1997; García-Araya et al., 2003; Uğurlu et al., 2005; Caqueret et al., 2008).
 - A pH alcalino, la adsorción disminuye a medida que se produce la disociación de los grupos hidroxilo y los grupos carboxilo (Yoon et al., 1997; Fu et al., 2005).



Miguel-Gallo y colaboradores (2016) tras varios experimentos a distintos pH determinaron que la máxima recuperación de fenoles se producía al trabajar con un pH=5.

- Temperatura

La temperatura influye en la adsorción de dos maneras:

- Aumentando la velocidad de transporte a través de la capa límite externa y dentro de los poros debido a la disminución de la viscosidad de la solución.
- Cambiando la capacidad del adsorbente, la cual disminuye al aumentar la temperatura.

Por otro lado, una alta temperatura también puede promover interacciones irreversibles (Qiu et al., 2007). Además, Miguel-Gallo y colaboradores (2016) realizaron una serie de experimentos con diferentes concentraciones de fenoles para medir el porcentaje de fenoles adsorbidos utilizando diferentes temperaturas (27 °C, 40 °C y 60 °C) obteniendo los mayores porcentajes con la temperatura más baja. Con ello se confirma que la adsorción se ve favorecida por temperaturas bajas.

Soto y colaboradores (2017) realizaron la adsorción de compuestos fenólicos a partir de vinazas de vino temperatura ambiente (25 °C) basándose en estudios previos que demuestran una mayor eficacia al trabajar con esta temperatura.

- Presión

Al aumentar la presión mejora la capacidad de adsorción de acuerdo con las isothermas de adsorción.

Esto justifica que la operación de adsorción sea más favorable a altas presiones.

- Concentración inicial de soluto

Para adsorción favorable, el aumento en la concentración inicial de soluto implica un aumento de la capacidad de adsorción del adsorbente. Esto es debido a que se incrementa la fuerza impulsora, es decir, aumenta la diferencia de concentración entre el soluto en la fase fluida y el soluto en el adsorbente. Por lo tanto, el equilibrio de adsorción se ve favorecido por altas concentraciones iniciales.

- Diámetro de partícula

Como ya se ha dicho anteriormente, la etapa controlante en este proceso es la difusión intrapartícula. Por ello, al trabajar con diámetros de partícula de adsorbente pequeños, se reduce el recorrido que debe hacer el soluto en esa fase y con ello el tiempo. Además, la disminución del tamaño de partícula también aumenta la superficie específica de adsorción.

3.3.3.2 Curvas de ruptura

Como ya se ha indicado anteriormente, el proceso de adsorción suele estar dominado por la etapa de transferencia de materia intrapartícula. Esta teoría considera que las concentraciones de la fase fluida y del adsorbente van variando con el tiempo y dependen de la posición del lecho.

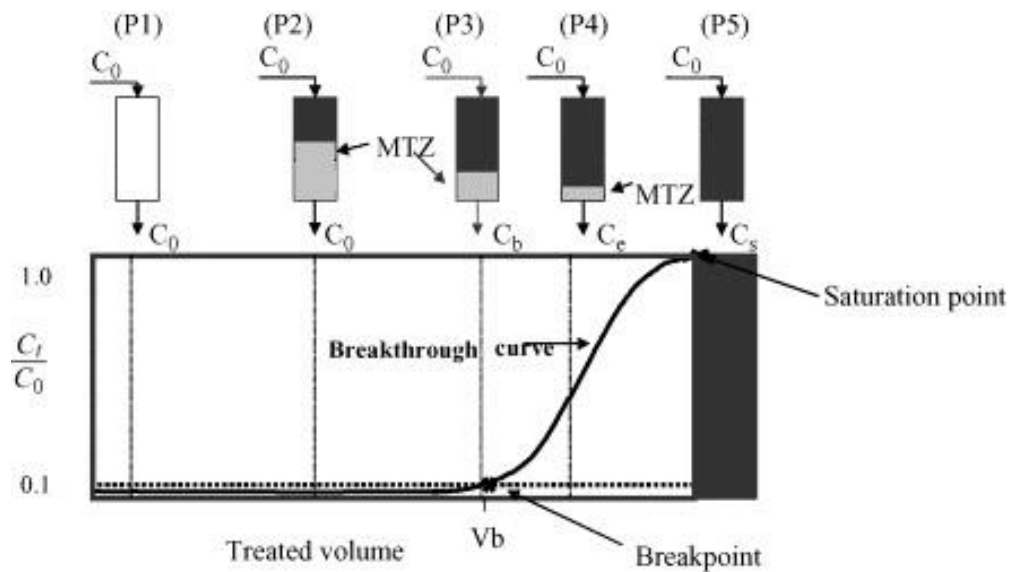


Figura 3.4. Curva de ruptura de un lecho fijo.
(Adaptado de Taty-Costodes et al., 2005)

Como se puede ver en la Figura 3.4, en el momento inicial del proceso ($t = t_0$) el lecho no contiene nada de soluto, si previamente está regenerado todo él.



En ese momento comienza a entrar el fluido en la torre y por lo tanto comienza la transferencia de materia en la zona de entrada del fluido al ponerse en contacto con el adsorbente. Según va transcurriendo el tiempo, el adsorbente se va saturando y la transferencia de materia va desplazándose a lo largo de la torre hasta llegar al punto de saturación donde todo el lecho está saturado de soluto y no permite más transferencia de materia por lo que no se podrán retener más compuestos de interés.

Se denomina **curva de ruptura** a la representación gráfica de la evolución de la concentración relativa del fluido que abandona el lecho frente al tiempo.

Esta curva tiene forma de sigmoide en su parte final. Al iniciarse el crecimiento de la concentración en el efluente, la zona de transferencia comienza a salir de la columna. La definición del punto de ruptura no es algo inequívoco, depende del proceso, siendo frecuente tomarlo como el tiempo en el cual $C/C_0=0,05$. Si continua pasando más fluido a la torre, la concentración se eleva rápidamente hasta C_0 , es decir, hasta alcanzar finalmente el punto de saturación (por ejemplo, tiempo en el cual $C/C_0=0,95$). En este punto la concentración de soluto a la salida del adsorbedor es prácticamente la misma que la concentración a la entrada, lo que significa que no se ha retenido nada de soluto durante el paso del fluido por el lecho. Es importante conocer toda la curva de ruptura para poder estudiar la eficiencia del proceso, aunque en la zona de trabajo en adsorción solo implica la zona hasta el punto de ruptura.

3.3.3.3 Parámetros característicos de la adsorción

- Tiempo de ruptura (t_B) y Tiempo de saturación (t_S)

En este trabajo, el tiempo de ruptura es el tiempo para el cual $C/C_0 = 0,05$. Por su parte, el tiempo de saturación es el tiempo para el cual $C/C_0 = 0,95$.

- Zona de transferencia de materia (MTZ)

Se denomina zona de transferencia de materia a la zona donde se da el mayor cambio de concentración. Sus límites son el punto de ruptura y el punto de saturación.

Por ello su duración corresponde a la diferencia de tiempos entre el tiempo de ruptura y el tiempo de saturación.

En cuanto a su longitud se puede medir mediante la siguiente ecuación:

$$L_{MTZ} = 2 (1 - FLU) L \quad (Ec. 3.7)$$

donde L_{MTZ} es la longitud de la zona de transferencia de materia; FLU es la fracción de lecho utilizado; y L es la longitud del lecho.

▪ Capacidad de ruptura (q_B) y Capacidad de saturación (q_S)

La capacidad de ruptura es la cantidad real de soluto que puede adsorberse en el lecho hasta el punto de ruptura. Se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$q_B = \frac{C_0 u M}{L \rho_B} \cdot \int_0^{t_B} \left[1 - \frac{C}{C_0} \right] dt \quad (\text{Ec. 3.8})$$

La capacidad de saturación es la cantidad total de soluto que puede adsorberse en el lecho.

$$q_S = \frac{C_0 u M}{L \rho_B} \cdot \int_0^{\infty} \left[1 - \frac{C}{C_0} \right] dt \quad (\text{Ec. 3.9})$$

donde C_0 es la concentración de soluto inicial; u es la velocidad superficial del fluido a través del lecho; M es la masa de adsorbente; L es la longitud del lecho; ρ_B es la densidad del lecho; y C es la concentración de soluto a la salida de la columna.

▪ Fracción de lecho utilizada (FLU)

La fracción de lecho utilizada es el porcentaje del lecho que se utiliza en el proceso de adsorción, por lo tanto es la relación entre la capacidad de ruptura y la capacidad de saturación:

$$FLU = \frac{q_B}{q_S} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

▪ Longitud de lecho no útil (L_{UNB})

Es la longitud de lecho no utilizada.

$$L_{UNB} = (1 - FLU) L \quad (\text{Ec. 3.11})$$

3.3.3.4 Modelos

El criterio más importante a la hora de diseñar una columna de adsorción es la predicción del punto de ruptura y la forma del frente de onda. Ello determina la longitud del lecho (Z), la duración de la operación y el tiempo de regeneración del lecho (Srivastava et al., 2008).

Existen numerosos modelos en la bibliografía para describir las curvas de ruptura y con los que se pueden obtener estos parámetros. Alguno de los referenciados son los siguientes:

- Modelo de Bohart-Adams
- Modelo de Thomas
- Modelo de Yoon-Nelson



- Modelo de Clark
- Modelo de Wolborska

Según los estudios realizados por Soto y colaboradores (2017), la adsorción de compuestos fenólicos a partir de una materia prima lignocelulósica y en una columna de lecho fijo que opera por lotes se ajusta a tres modelos de curva de ruptura dependiendo de la zona en la que se encuentre. Así, en la parte inicial hasta el punto de ruptura sigue el modelo de Bohart-Adams. Después, para estimar el punto en el que $C/C_0=0.5$ utiliza el modelo de Yoon-Nelson, y finalmente para determinar el punto de saturación y la máxima capacidad de eliminación aplica el modelo de Thomas.

El estudio de la adsorción elaborado en este trabajo se va a centrar en la aplicación del **modelo de Bohart-Adams** dado a que la parte inicial de la curva de ruptura es la que se necesita para el diseño de la torre de adsorción puesto que es en la zona en la que se trabajará.

Su expresión es la siguiente (Soto et al., 2017):

$$\ln \frac{C}{C_0} = kC_0t - \frac{kN_0Z}{u} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

donde C es la concentración deseada del efluente en un tiempo t; C_0 es la concentración inicial del fluido; k es una constante relacionada con la adsorción en la columna; N_0 es la capacidad de adsorción del lecho; Z es la altura del lecho; y u es la velocidad lineal de flujo de la alimentación en el lecho.

De la representación de Z vs t se pueden obtener los parámetros del modelo N_0 y K.

3.3.4 Regeneración

Una vez que los adsorbentes están agotados, es necesario regenerarlos para extraer los compuestos adsorbidos y devolver a la resina sus propiedades adsorbentes.

La regeneración puede llevarse a cabo por la disminución de la presión, por aumento de la temperatura, o por desplazamiento, entre otros métodos. Un análisis inicial del proceso aplicado en este trabajo permite descartar a priori alguno de ellos. Así, en la alternativa de **regeneración térmica**, se hace pasar por la columna un fluido caliente, por lo que la temperatura del lecho va variando y evaporando las sustancias adsorbidas mientras que la presión se mantiene constante. El inconveniente de aplicar esta técnica a una resina que ha adsorbido compuestos fenólicos es que el aumento de temperatura puede dañar a estos compuestos y producir su degradación.

Lo más aconsejable en este trabajo es llevar a cabo una **regeneración por desplazamiento**, en la que se introduce otro fluido que atravesará la columna y desorberá los compuestos de interés retenidos en la resina. Este proceso se lleva a cabo a temperatura constante y el fluido se puede introducir en la misma dirección de flujo que la corriente que contiene el compuesto a adsorber, o bien se puede introducir a contracorriente. Esta segunda opción es la más favorable en adsorbentes de lecho fijo puesto que produce efluidos muy concentrados. Esto es debido a que la resina que se encuentra al final de la columna no se pone en contacto con los compuestos ya desorbidos del comienzo de la columna (Kammerer et al., 2019).

3.3.5 Materiales adsorbentes

1) Carbón activado

Material adsorbente más usado y conocido, procedente de materia animal o vegetal que presenta carbono (huesos, carbón, coque, madera).

De forma simplificada, su producción consta de 2 fases:

- 1) Carbonización: se eliminan subproductos no deseados de la materia prima.
- 2) Activación de la materia.

Los carbones activados (AC) están formados por pequeñas capas de grafito hidrofóbico con superficies desordenadas, irregulares y heterogéneas que llevan grupos funcionales hidrofílicos. Las propiedades adsorbentes de los AC dependen de su composición, propiedades fisicoquímicas y resistencia mecánica. (Soto et al., 2011). El carbón activado se usa principalmente para eliminar elementos no deseados de gases, vapores y líquidos en la industria química, medicina, en la industria alimentaria, y en el tratamiento de agua y agua residual (Inglezakis y Pouloupoulos, 2006; Crittenden y Thomas, 1998; Kümmel y Worch, 1990; Yang, 2003). También se utiliza para recuperar los fenoles de las aguas residuales y los inhibidores de la biomasa lignocelulósica hidrolizada. Sin embargo, la naturaleza irreversible del proceso de adsorción y la necesidad de regeneración de los carbones a alta temperatura o mediante el uso de productos químicos pueden limitar su uso (Pérez-Larrán et al., 2017).



2) Zeolitas

Las zeolitas son los adsorbentes más importantes dentro del grupo de minerales que presentan capacidad de adsorción.

Las zeolitas pueden ser naturales (Wang y Peng, 2009) y sintéticas. Son aluminosilicatos cristalinos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Se conocen 40 de origen natural y más de 150 de origen sintético.

Su estructura consta de unidades tetraédricas de SiO_4 y AlO_4 , que forman unidades secundarias poliédricas de cubos, sistemas de prismas hexagonales o sistemas octaédricos, unidos por átomos de oxígeno (Kammerer et al., 2019).

Se usan en un amplio rango de procesos de separación y purificación (Kammerer et al., 2019), entre ellos para la eliminación de fenoles de las aguas residuales (Pérez-Larrán et al., 2017). Al igual que pasa con los AC, las zeolitas son muy poco usadas para recuperar fenoles de la biomasa lignocelulósica y se delegan más para la separación de inhibidores de la misma. Los fenoles podrían ser recogidos con este mineral si se encuentran en aguas residuales (Pérez-Larrán et al., 2017).

3) Resinas sintéticas

Las resinas sintéticas se forman en reacciones de policondensación y poliadición y también por polimerización radicalaria. Están caracterizadas, por lo tanto, por tener una estructura polimérica, áreas superficiales internas de elevado tamaño y una estructura homogénea. Manteniendo esencialmente una base común, estas resinas pueden ser tanto de intercambio iónico como no iónicas, dependiendo de la presencia o no de grupos funcionales cargados. En aplicaciones como las de este trabajo las no iónicas son las que se utilizan con mayor frecuencia (Kammerer et al., 2014). Además pueden ser de naturaleza hidrófila o hidrófoba. Algunos de los adsorbentes poliméricos más usados son: copolímeros de poliestireno-divinilbenceno, copolímeros de polimetacrilato, divinilbenceno-etilvinilbenceno, y vinilpiridina. Estos materiales son muy empleados debido a que son duraderos, químicamente inertes y estables, poseen una aceptable capacidad de adsorción, en ocasiones son de elevada eficiencia y selectividad, una facilidad de regeneración a temperaturas moderadas, su coste es relativamente bajo y son de baja toxicidad (Pérez-Larrán et al., 2017). Otra ventaja es que permite una regeneración no térmica, lo que reduce los costes de energía y permite su aplicación en sectores de alimentos y farmacéuticos (Geng et al., 2009).

Burán et al. (2014) estudió la aplicación de diferentes resinas macroporosas en la purificación de compuestos fenólicos presentes en

los arándanos, otra clase de materia prima de naturaleza lignocelulósica como es el caso del BSG. En la tabla 3.4 se indican las resinas investigadas y sus características más significativas.

Amberlite resins	Chemical matrix	Surface area (m ² /g)	Partide size (mm)	Pore envelope (Å)
XAD4	Crosslinked aromatic polymer	750	0.3-1.2	100
XAD7HP	Crosslinked aromatic polymer	500	0.6	450
XAD761	Crosslinked formophenolic polymer	200	0.7	600
XAD1180	Crosslinked aromatic polymer	500	0.2-1.9	400
FPX66	Crosslinked aromatic polymer	700	0.60-0.75	200-250

Tabla 3.3. Tipos de resinas y sus propiedades principales.
(Fuente: Burán et al., 2014)

También se está investigando la aplicación de la adsorción para concentrar polifenoles y eliminar azúcares (Kammerer et al., 2005; Soto et al., 2011). Las resinas sintéticas permiten la adsorción de polifenoles de una solución acuosa a través de la unión hidrófoba. Posteriormente, estas resinas desorben los fitoquímicos en disolventes orgánicos. Para ello se puede utilizar la resina FPX66 debido a que los azúcares no interactúan con ella. De esta manera, los polifenoles si serían absorbidos en la resina mientras que los azúcares podrían eliminarse fácilmente por elución con agua (Burán et al., 2014).

Otras experiencias llevadas a cabo por Soto y colaboradores (2017) utilizaron vinazas de vino (subproducto líquido de la destilación del mosto en la fermentación del etanol) como materia prima y un adsorbedor de lecho fijo en el que introdujeron como lecho dos tipos de resinas poliméricas: Sepabeads 700 y Amberlita XAD16HP, cuyas características principales se muestran en la siguiente tabla (Tabla 3.5):

Table 1
Physicochemical characteristics of the commercial resins used for the recovery of phenolic compounds from white wine vinasses (WV).

Resin name	Structure	Surface area (m ² /g)	Pore radius (Å)	Porosity (mL/g)	Particle size (mm)	Density (g/mL)
XAD16HP	PS-DVB	800	100	1.82	0.25-0.84	1.02
SP700	PS-DVB	1200	90	2.3	0.25-0.70	1.01

Tabla 3.4. Propiedades de las resinas XAD 16 HP y SP 700.
(Fuente: Soto et al., 2017)

A continuación se incluye una tabla (Tabla 3.6 y 3.7) comparativa de las propiedades de las tres resinas nombradas como más apropiadas para la adsorción de compuestos fenólicos procedentes de una materia



prima lignocelulósica (FPX66, SP700 y XAD16HP), cuyas propiedades han sido proporcionadas por sus respectivas hojas de especificación (ANEXO I).

DESCRIPCIÓN	USOS	FORMA FÍSICA	MATRIZ	CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE AGUA (%)	TAMAÑO DE PARTÍCULA (mm)	ÁREA SUPERFICIAL	POROSIDAD	DENSIDAD PART.
<p>Macrorreticular Excelente estabilidad física Buenas características de carga y elución Baja caída de presión Buena limpieza</p>	<p>Procesamiento de zumos, recuperación de materiales valiosos de alimentos, purificación y decoloración de alimentos y vapores de aditivos alimentarios Recuperación de polifenoles Captura de ácido clavulánico Eliminación de detergente Captura de antibióticos macrólidos</p>	<p>Bolas blancas</p>	<p>Polímero aromático macrorreticular</p>	<p>60 - 68</p>	<p>0,600 - 0,750</p>	<p>≥ 700 m²/g</p>	<p>≥ 1,4 cc/g</p>	<p>1,01 g/mL</p>
<p>Adsorbente estirénico altamente poroso Alta estabilidad física y química Características excelentes presión/flujo Excelente reproducibilidad lote a lote</p>	<p>Purificación de zumos, eliminación de naringina y otros agentes amargos, purificación de pequeños péptidos, oligonucleótidos y proteínas, adsorción de vitaminas, antibióticos, enzimas, esteroides y otras sustancias de soluciones fermentadas, y decoloración y purificación de varios químicos</p>	<p>Estérico, poroso</p>	<p>Polidivinilbenceno / etilvinilbenceno</p>	<p>60-70</p>	<p>0,25-0,7</p>	<p>1100 min m²/g</p>	<p>2,3 mL/g</p>	<p>1,02 g/mL</p>
<p>Polimérica. Copolímero de poliestireno reticulado, no iónico, hidrófobo, alta macrorreticular, alta área reticular, excelente resistencia física y estabilidad térmica</p>	<p>Recuperación de sustancias orgánicas de alimentos acuosos Recuperación de antocianinas Adsorción de sustancias orgánicas solubles Separación y purificación de antibióticos, vitaminas, esteroides, aminoácidos, enzimas, polipéptidos...</p>	<p>Bolas blancas</p>	<p>Polímero macroporoso reticulado</p>	<p>62-70</p>	<p>0,6-0,75</p>	<p>≥ 800 m²/g</p>	<p>≥ 0,6 ml/ml</p>	<p>1,02 g/mL</p>

Tabla 3.5. Propiedades de las resinas.

RANGO pH	T° MÁX (°C)	MIN. PROFUNDIDAD LECHO (mm)	CARGA	LAVADO	REGENERACIÓN	ENJUAGADO	DESPLAZAMIENTO	REGENERANTES	PRECIO (euros)
0 - 14	150	700	2-16	2-8	2-4 %	40-100	-	Metanol u otro disolvente orgánico miscible con el agua (etanol, acetona, isopropanol...) Bases diluidas o ácidos diluidos. Agua caliente o vapor de materiales volátiles	-
0-14	130	800 min	0,5-5		0,5-2	-	0,5-2	Disolventes orgánicos para compuestos hidrofóbicos Bases para compuestos ácidos Ácidos para compuestos ácidos Amortiguadores para compuestos sensibles al pH Agua para soluciones iónicas Vapor caliente para compuestos volátiles	380 €/kg (Fuente: Sorbent Technologies, Inc)
	150	700	2-16	1-2	1-2	2-16	-	Metanol u otro disolvente orgánico miscible con el agua (etanol, acetona, isopropanol...) Bases diluidas o ácidos diluidos. Agua caliente o vapor de materiales volátiles	-

Tabla 3.6. Condiciones de operación de las resinas.

3.3.6 Tipos de adsorbedores

Los procesos de adsorción se pueden realizar en tres tipos de adsorbedores diferentes: Adsorbedores de lecho fijo, adsorbedores discontinuos de tanque agitado, y adsorbedores de lecho móvil o con fase sólida móvil (Kammerer et al., 2019).

3.3.6.1 Adsorbedores de lecho fijo

En este tipo de dispositivo el material adsorbente se encuentra fijo en el interior de la columna mientras la fase fluida la va atravesando y saturando.

Inicialmente, cuando el adsorbente está limpio, todo el soluto es retenido y el fluido que sale de la columna está prácticamente libre de ese compuesto. Pero según va pasando el tiempo, la zona de transferencia de masa se desplaza y la concentración de soluto a la salida de la columna aumenta (Castellar Ortega et al., 2013). Por ello, el parámetro de control de la operación es la concentración del compuesto que se desea purificar a la salida de la columna. Cuando esta concentración supera ciertos valores el sistema se detiene indicando el agotamiento de la capacidad de adsorción de la resina. De este hecho se puede definir el punto de ruptura, que corresponde al valor máximo de la concentración del soluto que se puede permitir a la salida de la columna.

Es el tipo de equipo que se utiliza mayoritariamente en procesos a escala industrial y el más adecuado para la retención de compuestos fenólicos presenten en una fase fluida líquida.

3.3.6.2 Adsorbedor discontinuo de tanque agitado

En los adsorbedores discontinuos la columna se carga con el adsorbente y la solución que contiene el compuesto a separar, y la mezcla se somete a agitación. Finalmente se descarga la columna del líquido que no ha sido adsorbido mientras que el compuesto de interés permanecerá retenido en el adsorbente.

3.3.6.3 Adsorbedores de lecho móvil con fase sólida móvil

Proceso continuo en el que circulan a contracorriente el material adsorbente y la fase fluida. El tiempo de contacto y, en consecuencia, las tasas de recuperación se pueden regular ajustando el flujo.

Esta operación requiere una alta inversión y complejidad en la dosificación del adsorbente (Kammerer et al., 2011; Soto et al., 2011).



3.4 Selección del proceso

En los apartados anteriores se han descrito con detalle las diferentes alternativas que sería posible realizar para cada paso del proceso de obtención de compuestos fenólicos a partir de bagazo de cerveza. A continuación se va a proceder a la selección de la técnica más adecuada.

PRETRATAMIENTO

Las diferentes técnicas propuestas para la etapa de pretratamiento son la maceración, la homogeneización y la molienda.

De las tres, la más adecuada para preparar al BSG para la extracción posterior es la **molienda**. Para ello se rompen los granos de BSG hasta obtener partículas de un tamaño próximo a los 0,85 mm, y así facilitar el acceso a los compuestos fenólicos presentes en el BSG. La molienda aumenta de forma significativa el área superficial de contacto entre el disolvente y el sólido en la posterior etapa de extracción.

EXTRACCIÓN

Para la etapa de extracción existen diferentes técnicas que se pueden desarrollar para la obtención de compuestos fenólicos. El fundamento de todas ellas ha sido explicado en el apartado anterior. Además se han recogido las principales ventajas e inconvenientes que presenta cada una así como los disolventes más comunes a emplear (Tabla 3.1). Finalmente, en la Tabla 3.2 se especifican las condiciones de operación óptimas estudiadas por diferentes investigadores y los rendimientos obtenidos para cada alternativa.

Considerando todos estos aspectos se ha determinado que la técnica de extracción empleada en este estudio sea la **extracción con disolvente**. Concretamente, el disolvente que se va a utilizar es acetona al 60% v/v en una relación de 20 mL de disolvente por cada gramo de BSG seco. La extracción se llevará a cabo durante 30 minutos sometiendo a la mezcla de BSG + acetona a una temperatura de 60 °C. Como se puede observar, las condiciones de operación son suaves ya que la temperatura empleada no es excesivamente alta como para dañar a los fenoles, y el tiempo de extracción necesario no es elevado. Si se hiciera extracción alcalina, se necesitan 90 minutos sometiendo a la mezcla a una temperatura de 120°C, condiciones más desfavorables para el objetivo del proceso que las de la técnica seleccionada. Además, el rendimiento obtenido con esta técnica de extracción tradicional es superior al que se consigue con otros métodos ya que se recuperan $9,90 \text{ mg} \pm 0,41 \text{ mg}$ GAE/g BSG seco.

Por último, otros de los motivos por los que se ha escogido la extracción con disolvente es por la simplicidad de operación ya que empleando técnicas de

extracción más avanzadas se necesitan equipos más especializados y los procesos se vuelven más complejos y más costosos económicamente.

SEPARACIÓN / PURIFICACIÓN

Como ya se ha explicado, tras la etapa de extracción se obtiene un líquido en el que están disueltos los compuestos fenólicos. Por ello, es necesaria una etapa posterior de separación de estos compuestos fenólicos del resto de sustancias que no lo son (proteína, azúcares, grasas,...).

Para la obtención de compuestos fenólicos a partir de BSG, la técnica de mayor interés es la **adsorción** en lecho fijo. Ésta consiste en la retención de los fenoles, los cuales se encuentran en fase líquida, que atraviesan una columna que contiene un lecho sólido. Por ello es necesario seleccionar un adsorbente adecuado que retenga solo los compuestos de interés. En esta ocasión se va a emplear una resina no iónica, la SP700, situada en un adsorbedor de lecho fijo. Se selecciona esta resina entre el resto de alternativas por ser la que consigue rendimientos de adsorción de compuestos fenólicos mayores según la bibliografía consultada.

Como condiciones de operación y según lo estudiado en el apartado de proceso dinámico con referencia al efecto de los distintos factores en la operación, se trabajará con un pH ácido (pH=5), temperaturas bajas (25 °C) y presión atmosférica debido a que el proceso de regeneración posterior va a ser mediante el método de desplazamiento y por lo tanto no se van a necesitar elevadas presiones y las altas presiones en adsorción podrían dañar los compuestos de trabajo.

Tras la etapa de adsorción se requiere una etapa de **desorción** para extraer de la resina los compuestos adsorbidos. Para ello se va a emplear la técnica de regeneración por desplazamiento, en la que se introduce otro fluido para que arrastre a los compuestos fijados por la resina. El método empleado es el uso de una corriente de agua para desorber los carbohidratos que hayan podido ser adsorbidos y posteriormente utilizar etanol para extraer los compuestos fenólicos de la resina y finalmente eliminar el etanol mediante evaporación al vacío para obtener como producto final los compuestos fenólicos puros.





4. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO. DIAGRAMA DE BLOQUES

El proceso de obtención de compuestos fenólicos a partir de bagazo de cerveza (BSG) se divide en tres etapas principales: pretratamiento, extracción y recuperación del producto.

El BSG húmedo procedente de la microcervecera se almacena antes de ser pretratado en una operación de **molienda**. A continuación tiene lugar la etapa de **extracción** en un extractor de tanque agitado al cual se introduce acetona como disolvente y el agua necesaria para que la acetona esté al 60% v/v. Tras esta operación se descarga el BSG agotado que se almacena en las condiciones favorables antes de ser enviado a un gestor autorizado. La corriente de extracto se almacena a la espera de la etapa de recuperación del producto de interés. Esta etapa consiste en una operación de **adsorción**, en la que los compuestos fenólicos son retenidos en la resina y separados de la acetona procedente de la etapa previa de extracción, la cual es enviada a una etapa de recuperación y devuelta de nuevo a su depósito de almacenamiento. Finalmente tiene lugar la etapa de **desorción**. En ella se introduce primero una corriente de agua que extrae de la resina los carbohidratos que pudieran haber quedado retenidos en ella y después se introduce una corriente de etanol para recuperar los compuestos fenólicos. Tras esta etapa, el etanol es separado de los compuestos fenólicos mediante evaporación a vacío y una posterior recuperación necesaria para ser devuelto a su almacenamiento. Los compuestos fenólicos por su parte se secan y purifican para obtenerlos en estado sólido.

En el ANEXO II se adjunta el diagrama de bloques completo.



5. BALANCE DE MATERIA: EXTRACCIÓN

La producción de una microcervecera media en España es de 2400 hL/año de cerveza (Cerveceras de España, 2017).

Como ya se especificó en la introducción del presente trabajo, la proporción de BSG obtenida es de 2 kg de BSG por cada 10 L de cerveza. Por lo tanto, y considerando 300 días de trabajo de la planta al año, el flujo másico de BSG húmedo que se puede obtener de la microcervecera y que se va a tratar del para extraer los compuestos fenólicos es de 160 kg/d.

Como ya se indicó en apartados anteriores, la primera operación que se debe llevar a cabo sobre la materia prima procedente de la industria cervecera es la **molienda**. Dicho proceso solo rompe los granos hasta un determinado tamaño para facilitar el acceso a los productos de interés, por lo que no influye en el balance de materia ya que las cantidades de cada compuesto y la composición no cambian.

El siguiente paso del proceso es la **extracción**. Para calcular la cantidad de materia que es extraída es necesario conocer la composición de la materia que entra el extractor y los rendimientos de eliminación de cada uno de los compuestos.

Para empezar, se sabe que el BSG húmedo está compuesto por un 75% de agua y un 25% de materia seca. De los granos secos del bagazo, la composición de cada compuesto es la presentada en la Tabla 5.1. Indicar que se va a tomar como compuesto de referencia de compuestos fenólicos el ácido gálico (GAE):

MAT. SECA (g/100g)	
Azúcares	41
Celulosa	21,73
Hemicelulosa	19,27
Lignina	19,4
Proteína	24,69
Fenoles (GAE)	1,6
Otros	13,31

Tabla 5.1. Composición de los granos de BSG secos.
(Adaptada de Nuno et al., 2013)

La extracción se realiza utilizando acetona al 60% v/v como disolvente y en una proporción de 20 mL de acetona por cada gramo de BSG seco. Por lo tanto, la



cantidad total de disolvente necesario para tratar la materia seca correspondiente a los 160 kg/d de BSG es de 800 L/d de acetona. Las condiciones de operación se detallaron en apartados anteriores siendo la temperatura de 60 °C y el tiempo de extracción 30 minutos.,

Del trabajo realizado por Nuno y colaboradores (2013) se han obtenido los rendimientos de extracción (Tabla 5.2):

RENDIMIENTOS (%)	
Fenoles	61,87
Proteína	1,34
Azúcares	9,17

Tabla 5.2. Rendimientos de extracción.

Con ello se ha calculado la composición a la salida (Tabla 5.3):

EXTRACTO (mg/g)	
Fenoles	9,9
Proteína	3,32
Azúcares	37,6

Tabla 5.3. Composición del extracto.
(Adaptada de Nuno et al., 2013).

Tras estas consideraciones, a continuación se muestra la tabla de corrientes correspondiente a la etapa de extracción (Tabla 5.4):

		ENTRADA EXTRACTOR	SALIDA EXTRACTOR	EFLUENTE
Azúcares	m (kg/d)	16,4	1,504	14,896
	C (g/L)	-	1,88	-
Lignina	m (kg/d)	7,76	-	7,76
	C (g/L)	-	-	-
Proteína	m (kg/d)	9,876	0,1328	9,7432
	C (g/L)	-	0,166	-
Fenoles	m (kg/d)	0,64	0,396	0,244
	C (g/L)	-	0,495	-
Otros	m (kg/d)	5,324	-	5,324
	C (g/L)	-	-	-
Agua	m (kg/d)	120	-	120
	C (g/L)	-	-	-
Acetona	m (kg/d)	627,2	627,2	-
T	°C	20	60	60
P	atm	1	1	1

Tabla 5.4. Tabla de corrientes correspondiente a la extracción.

Por último, los balances de materia correspondientes a la última etapa del proceso, la **adsorción**, se indicarán junto a su diseño, en el apartado siguiente, al depender del mismo.



6. DISEÑO DE EQUIPOS

A continuación se van a especificar los datos de diseño de los dos equipos principales del proceso: el extractor y el adsorbedor.

6.1 Extractor

El tipo de extractor empleado es un **extractor de tanque agitado** de acero inoxidable que operará por cargas, es decir, mediante una operación discontinua. El extractor se cargará con un volumen de la alimentación formada por BSG húmedo que contiene el compuesto de interés a extraer. También se añadirá al extractor una cantidad del disolvente que conseguirá separar los compuestos fenólicos del bagazo de la alimentación. Todo ello se mezclará mediante agitación durante un tiempo determinado, transcurrido el cual se obtendrá la corriente del extracto formada por el disolvente con los compuestos extraídos, y la corriente de refinado correspondiente a los productos no extraídos.

6.1.1 Dimensionado

El ciclo de operación incluye la carga de la alimentación y el disolvente, la operación de extracción, la descarga de los productos, y la limpieza del equipo. Se supone que los tiempos de carga, descarga y limpieza tienen un tiempo total de 65 minutos. A eso se le suma el tiempo de operación que como ya se mencionó anteriormente son 30 minutos. Por lo tanto, el tiempo total del ciclo completo son 95 minutos.

Se supone también dos turnos de trabajo diarios de 8 horas cada uno, lo que hace un total de 16 horas de trabajo por día.

De esta manera se puede calcular el número de ciclos por día:

$$n^{\circ}\text{ciclos/d} = 960 \frac{\text{min}}{\text{día}} \cdot \frac{\text{ciclo}}{95 \text{ min}} = 10 \text{ ciclos/d}$$

También se puede determinar la cantidad de alimentación que se introducirá por cada ciclo conocido el flujo másico diario total:

$$m_{\text{ciclo}} = 160 \frac{\text{kg}}{\text{d}} \cdot \frac{1 \text{ d}}{10 \text{ ciclos}} = 16 \text{ kg/ciclo}$$

Por otro lado se calcula el flujo volumétrico de alimentación al tanque para poder determinar el volumen que debe albergar el extractor en cada ciclo de

trabajo. Para ello es necesario conocer la densidad media de la mezcla que forma la alimentación teniendo en cuenta la fracción másica de cada componente:

$$\left. \begin{aligned} \rho_{\text{azúcares}} &= 1,6 \text{ g/cm}^3 = 1600 \text{ kg/m}^3 \\ \rho_{\text{lignina}} &= 1,4 \text{ g/cm}^3 = 1400 \text{ kg/m}^3 \\ \rho_{\text{proteína}} &= 1 \text{ g/cm}^3 = 1000 \text{ kg/m}^3 \\ \rho_{\text{fenoles}} &= 1,7 \text{ g/cm}^3 = 1700 \text{ kg/m}^3 \\ \rho_{\text{otros}} &= 1,5 \text{ g/cm}^3 = 1500 \text{ kg/m}^3 \\ \rho_{\text{agua}} &= 0,9832 \text{ g/cm}^3 = 983,2 \text{ kg/m}^3 \end{aligned} \right\} \rho_{\text{mezcla}} = 1100 \text{ kg/m}^3$$

Y conocida la densidad media y el flujo másico de la alimentación se calcula el flujo volumétrico:

$$\dot{v} = \frac{\dot{m}}{\rho} = \frac{160 \text{ kg/d}}{1100 \text{ kg/m}^3} = 0,1455 \text{ m}^3/\text{d}$$

Por lo tanto, el flujo volumétrico total de la alimentación es:

$$\dot{V}_{\text{alim}} = 0,1455 \text{ m}^3/\text{d} = 145,5 \text{ L/d.}$$

A esta cantidad hay que añadir el flujo de disolvente empleado, que como se calculó en el apartado de balances de materia es de 800 L/d, con lo que queda un flujo total igual a $\dot{V}_{\text{total}} = 945,5 \text{ L/d}$.

Al ser 10 ciclos de operación diarios, el volumen total de líquido que deberá contener el extractor en cada ciclo es de 94,55 L.

Por seguridad, se sobredimensiona el tanque un 20%, con lo que finalmente el tanque debe tener un volumen de 114 L (0,114 m³).

Conocido el volumen se despejan las dimensiones del dispositivo:

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot H \quad (\text{Ec. 6.1})$$

Según la norma ASME VIII Div 1: $1,5 < \frac{L}{D} < 3$, por lo que se selecciona una relación $L/D = 1,5$ ya que este tipo de extractores esta relación tiende a ser mínima.

Despejando:

$$D = 45,91 \text{ cm} \quad \text{y} \quad L = 68,86 \text{ cm}$$

Por lo que el reactor a instalar tendrá unas dimensiones de **D = 50 cm** y **L = 70 cm**.

6.1.2 Agitación

Para diseñar el sistema de agitación a instalar se determinan primero las propiedades físicas de la mezcla de alimentación y disolvente que contendrá el tanque.

La densidad de la alimentación ya es conocida:

$$\rho_{\text{alim}} = 1100 \text{ kg/m}^3$$

La densidad de la acetona al 60 % v/v, usada como disolvente, es 863,68 kg/m³.

Como la mezcla está formada por un 20% de alimentación y un 80% de disolvente, la densidad total queda:

$$\rho_{\text{mezcla}} = 0,2 \cdot 1100 + 0,8 \cdot 863,68 = 910,94 \text{ kg/m}^3$$

De forma semejante se calcula la viscosidad media de la mezcla. Como viscosidad media de los sólidos se toma: $\mu_{\text{sól}} = 3,15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, que junto con la del agua ($\mu_{\text{agua}} = 4,66 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) y teniendo en cuenta sus proporciones permite determinar la viscosidad de la corriente de alimentación:

$$\mu_{\text{alim}} = 0.788 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

Además:

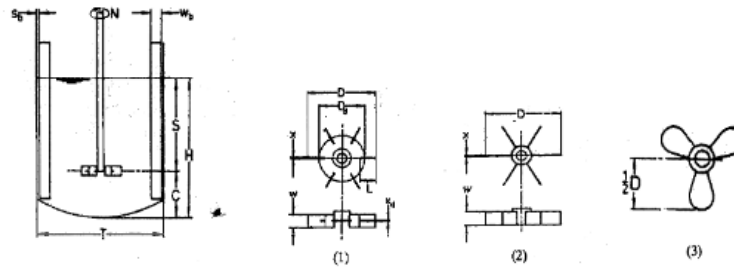
$$\mu_{\text{acetona60\%v/v}} = 3,78 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

De tal forma que la viscosidad media total queda:

$$\mu_{\text{media}} = 0.16 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

Esta viscosidad no es muy elevada pero en los últimos instantes de la extracción se tendrá una pasta de una viscosidad media. Para casos de viscosidad media, Coulson&Richardson (Vol II) aconsejan implantar un agitador de turbina que gire a una velocidad comprendida entre los 10 Hz y los 25 Hz para garantizar una mayor mezcla. Por este motivo se seleccionan 25 Hz, o lo que es lo mismo 25 rps. Concretamente se instalará un **agitador de turbina de palas** que ocasionará menos problemas de limpieza.

Para la selección del diámetro del agitador se utilizan las proporciones dadas por Belter y colaboradores (1987):



	nb	Wb	Sb	D	C	S	H	n	W	L
(1) Turbina de disco	4	T/12	T/60	T/3	T/3	2T/3	T	6	D/5	DM
(2) Turbina de palas planas	4	T/12	T/60	T/3	T/3	2T/3	T	6	D/5	-
(3) Hélice	4	T/10	0	T/3	T/3	2T/3	T	3	-	-

Tabla 6.1. Esquema de las proporciones y relaciones geométricas estándar.
(Fuente: Belter et al., 1987)

Siguiendo estas relaciones, el diámetro del agitador se considera un tercio del diámetro del tanque:

$$Da = \frac{1}{3} \cdot D = 16,67 \text{ cm.}$$

Además, al tener el tanque una altura considerable y ser un fluido con una cierta viscosidad, es necesario colocar tres agitadores en el mismo eje colocados a una distancia entre ellos próxima a Da (Belter et al., 1987).
Con todos estos datos se calcula el Reynolds:

$$Re = \frac{\rho \cdot N \cdot Da^2}{\mu} = \frac{910,94 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 25 \text{ rps} \cdot 0,167 \text{ m}}{0,16 \text{ Pa} \cdot \text{s}} = 23769,84 \quad (\text{Ec. 6.2})$$

Y, mirando en la gráfica presentada en la Figura 6.1, se obtiene el número de potencia.

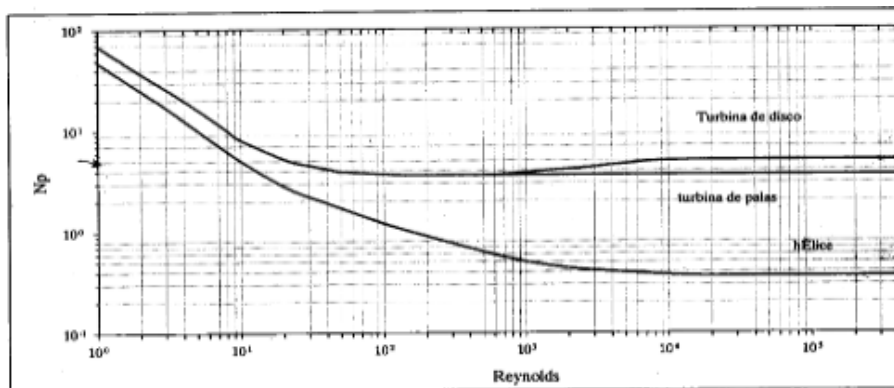


Figura 6.1. Relación entre el número de potencia y el Reynolds para distintos tipos de impulsor (Fuente: Belter et al., 1987)

Para $Re = 2 \cdot 10^4 \rightarrow Np = 3,5$

El número de potencia se relaciona con la potencia de agitación necesaria mediante la siguiente ecuación (Ec. 6.3):

$$Np = \frac{P}{\rho \cdot N^3 \cdot Da^5} \rightarrow P = Np \cdot \rho \cdot N^3 \cdot Da^5 \quad (\text{Ec. 6.3})$$

Despejando: $P = 6470,83 \text{ W}$

Como el sistema está formado por tres agitadores, la potencia necesaria es el triple:

$$P_{\text{total}} = 19412,5 \text{ W} = 19,41 \text{ kW}$$

En potencia por unidad de volumen:

$$\frac{Pot}{V} = 205,29 \text{ kW/m}^3$$

6.1.3 Calentamiento

Tanto el bagazo húmedo como la acetona se encuentran almacenados a temperatura ambiente (20°C). La operación de extracción se lleva a cabo a 60°C , por lo que es necesario calentar la mezcla hasta esta temperatura. Para ello se instala en el tanque un **encamisado** por donde circula agua caliente que transfiere el calor necesario para calentar toda la masa de la mezcla hasta la temperatura deseada.

El cálculo del calor que necesita el contenido del tanque para calentarse hasta la temperatura apropiada se realiza con la siguiente ecuación (Ec. 6.4):

$$Q = [(m_{\text{alim}} \cdot Cp_{\text{alim}}) + (m_{\text{dvte}} \cdot Cp_{\text{dvte}})] \cdot \Delta T \quad (\text{Ec. 6.4})$$

La masa de la alimentación son 16 kg .

El calor específico de la alimentación se calcula teniendo en cuenta la Cp media de los sólidos ($Cp_{\text{sól}} = 1200 \text{ J/kgK}$) y la Cp del agua ($Cp_{\text{agua}} = 4184 \text{ J/kgK}$):

$$Cp_{\text{alim}} = 0,25 \cdot Cp_{\text{sól}} + 0,75 \cdot Cp_{\text{agua}} = 3438 \text{ J/kgK}.$$

La masa de disolvente es:

$$m_{\text{dvte}} = 80 \frac{\text{L}}{\text{ciclo}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \cdot \frac{863,68 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3} = 69 \text{ kg/ciclo}$$

El calor específico del disolvente es:

$$Cp_{\text{dvte}} = 2962,71 \text{ J/kgK}$$

Y el incremento de temperatura que sufre la mezcla es:

$$\Delta T = 60 - 20 = 40^\circ\text{C}$$



Con lo que:

$$Q = 10,38 \cdot 10^6 \text{ J} = 10,38 \cdot 10^3 \text{ kJ/ciclo}$$

$$Q = 103,8 \cdot 10^3 \text{ kJ/d} = 1,8 \text{ kW}$$


Este calor es el mismo que debe aportar el fluido calefactor (agua caliente):

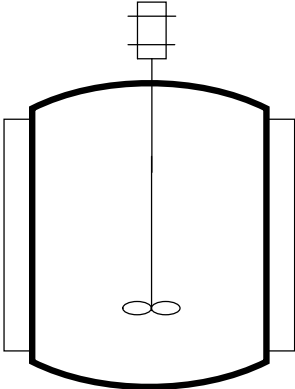
$$Q = \dot{m}_w \cdot C_{p_w} \cdot \Delta T_w \quad (\text{Ec. 6.5})$$

El agua caliente entra a la camisa del tanque a una temperatura de de 85 °C. En este tipo de tanques, la diferencia de temperatura que experimenta el fluido desde que entra al encamisado hasta que sale por el extremo contrario es de unos 15°C, por lo que se puede despejar la cantidad de agua que se necesita (\dot{m}_w):

$$\dot{m}_w = 166 \text{ kg/ciclo} = 166 \text{ L}$$

$$\dot{m}_w = 166 \frac{\text{kg}}{\text{ciclo}} \cdot \frac{10 \text{ ciclos}}{d} = 1660 \frac{\text{kg}}{d} = 1660 \text{ L/d}$$

 Universidad de Valladolid				HOJA DE ESPECIFICACIÓN EXTRACTOR	
REV.	0			Nº TRABAJO	
FECHA	7/3/2019			UNIDAD	Obtención de comp. fenólicos a partir de BSG
POR	LNS			CLIENTE	Universidad de Valladolid
APPR'V				LOCALIZACIÓN	Valladolid
REV.					
1	Item Nº: -	Cantidad:			1
2	Servicio: Extracción S-L de compuestos fenólicos				
3	Fluido: Agua y acetona				
4	Volumen 0 m ³				
5	Diámetro		Altura		700 mm
6	Horizontal o Verti\Vertical				
7					
8					
9			PRESIÓN bar g		TEMPERATURA °C
10		Operación	Diseño	Operación	Diseño
11	Carcasa	1	1.1	60	80
12	Encamisado	1	1.1	85	105
13					
14					
15			MATERIAL		CORROSIÓN
16	Carcasa	Acero inoxidable		3	mm
17	Cabezales	Acero inoxidable		3	mm
18	Encamisado	Acero inoxidable		3	mm
19					
20					
21					
22	Revestimiento interior	Espesor:			mm
23	Tipo de cabezales				
24	Código				
25	Altura de líquido ¹ mm				
26	Gravedad específica	9.81	@	°C	
27	Condiciones salida vapor	bar g	@	°C NOTA 1	
28	Alivio de presión por razones de proceso				
29	Mínima elevación	mm		NOTA 2	
30	Aislamiento	Tip Lana de vidrio			
31	Espesor mm				
32					



NOTAS
1) A definir durante la fase de ingeniería de detalle
2) Mínimo para tuberías
3) El tanque incluye un sistema de agitación



6.2 Adsorbedor

6.2.1 Diseño a partir de datos de laboratorio

Para el diseño del adsorbedor se utilizarán los datos experimentales recogidos por Soto y colaboradores (2017) por presentar una elevada similitud tanto en la materia prima como en el equipo y modo de operación.

Por un lado, los experimentos que analizan en este artículo se realizan con vinazas de vino como materia prima. Las vinazas son un subproducto líquido obtenido tras la destilación del mosto en el proceso de fermentación del etanol. Esta materia prima es muy similar a la estudiada en el presente trabajo, el bagazo de cerveza, el cual también es un subproducto obtenido a partir de un producto natural que se consigue tras el proceso de fabricación del mosto de cerveza.

Por otro lado, los experimentos realizados por Soto y colaboradores los realizan en columnas de laboratorio de lecho fijo y en una operación por lotes, con el objetivo de recuperar los compuestos fenólicos presentes en la materia. El mismo caso se va a dar en el proceso de la planta piloto aquí diseñado, el cual también se lleva a cabo en una columna de lecho fijo y en una operación discontinua con la finalidad de recuperar los compuestos fenólicos presentes en el bagazo de cerveza.

En cuanto al adsorbente utilizado, ambos trabajos emplearán el mismo, la resina polimérica SP700.

Tras los experimentos realizados en el laboratorio, se utilizará para el diseño el modelo de Bohart-Adams, modelo de curva de ruptura que se ajusta mejor a su parte inicial. A partir de los datos obtenidos experimentalmente se pueden despejar las constantes del modelo que se utilizarán en el cambio de escala para determinar el tiempo de ruptura de la planta de estudio.

La ecuación para el cálculo del tiempo de ruptura es:

$$t_b = \left(\frac{N_o}{C_o \cdot u} \right) \cdot Z - \frac{\ln\left[\left(\frac{C_o}{C_B}\right) - 1\right]}{K \cdot C_o} \quad (\text{Ec. 6.6})$$

En este caso, $C_o = 3 \text{ g/L}$ y, por tanto, $C_B = 0.05 \cdot C_o = 0.15 \text{ g/L}$.

Las constantes a determinar son N_o y K . Para ello se procede de la siguiente manera:

Utilizando la gráfica proporcionada por los experimentos de laboratorio se determinan los tiempos de ruptura:

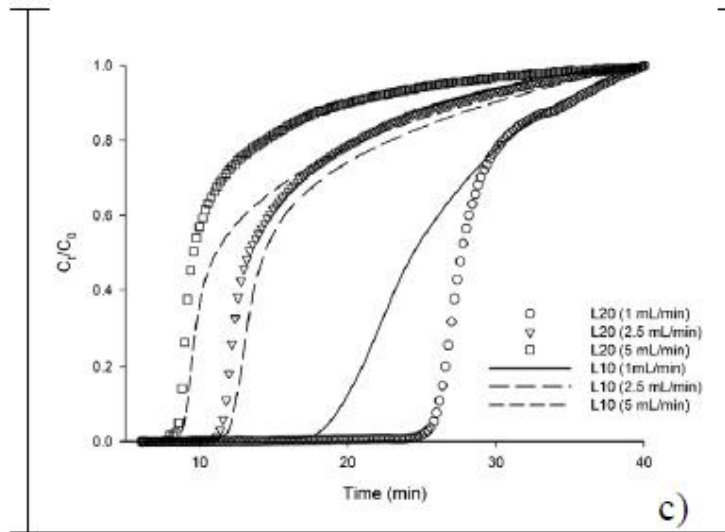


Figura 6.2. Curvas de ruptura para distintos caudales y distintos lechos.
 (Fuente: Soto et al., 2017)

Este trabajo se centrará en los dos experimentos para distintas longitudes de lecho correspondientes a un caudal de 1 mL/min. De la gráfica se extraen los tiempos de ruptura para cada longitud considerando que el punto de ruptura es aquel en el que la relación C_B/C_0 es 0,05:

$$t_B (L=10 \text{ cm}) = 19,6 \text{ min}$$

$$t_B (L=20 \text{ cm}) = 26 \text{ min}$$

A continuación se representa L vs t_B (Figura 6.3):

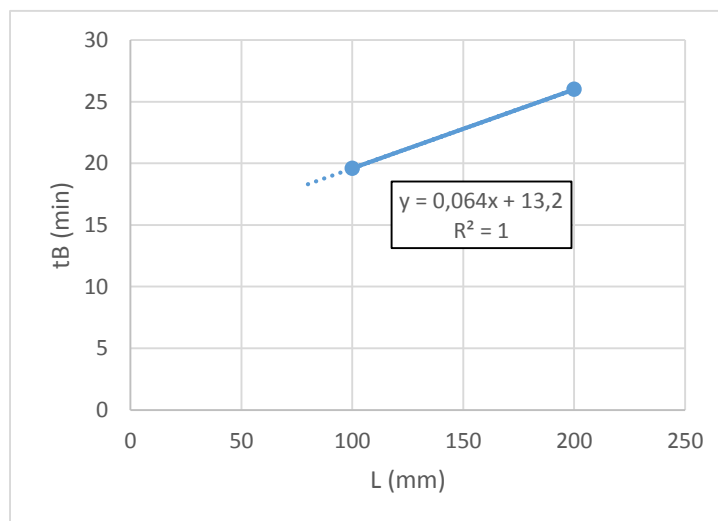


Figura 6.3. Representación L vs t_B para $q=1\text{mL}/\text{min}$

De esta gráfica interesa el punto de corte con el eje Y (n) igual a 13,2 y la pendiente de la recta (0,064).

$$K = \left| \frac{-\ln\left[\left(\frac{C_0}{C_B}\right)-1\right]}{n \cdot C_0} \right| \quad (\text{Ec. 6.7})$$

$$K = 0,21 \frac{L}{g \cdot \text{min}}$$

$$N_0 = pte \cdot C_0 \cdot u \quad (\text{Ec. 6.8})$$

La velocidad (u) se obtiene de la relación entre el caudal y la sección de la columna.

La columna del laboratorio tiene un diámetro de 10 mm, por lo que:

$$S = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 = 78,54 \text{ mm}^2$$

Entonces:

$$q' = \frac{q}{S} = 0,01273 \frac{\text{mL}}{\text{min} \cdot \text{mm}^2}$$

$$u = 0,01273 \frac{\text{mL}}{\text{min} \cdot \text{mm}^2} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \cdot \frac{10^9 \text{ mm}^3}{1 \text{ m}^3} = 12,73 \text{ mm/min}$$

Volviendo a la Ec. 6.8:

$$N_0 = 2,44 \text{ g/L}$$

Una vez obtenidas las constantes se pasa a calcular las dimensiones de la nueva columna de adsorción utilizando el método de la fracción de lecho no utilizado. Este método se basa en que la longitud de lecho no utilizado se mantiene constante aunque se realice un cambio de escala en la columna.

Para ello primero se calcula la fracción de lecho utilizada (FLU):

$$FLU = \frac{q_b}{q_s} = \frac{L_b}{L} = \frac{A}{A+B} \quad (\text{Ec. 6.9})$$

donde q_b es la capacidad hasta el punto de ruptura (Capacidad útil), q_s es la capacidad hasta el punto de saturación (Capacidad total del lecho), L_b es la longitud de lecho usado, L_t es la longitud total del lecho, A es el soluto adsorbido hasta el punto de ruptura, y $A + B$ es el soluto adsorbido hasta saturación.

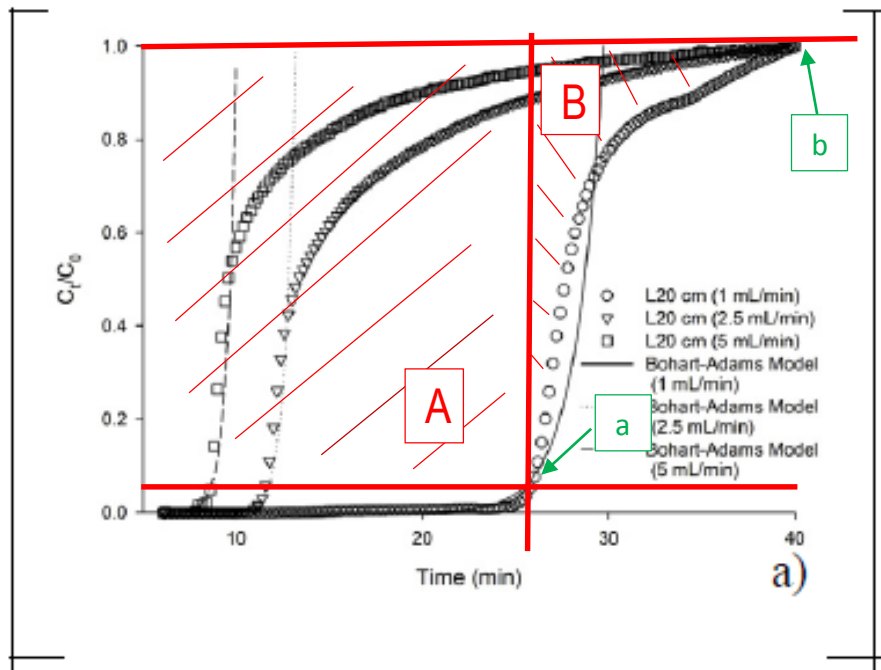


Figura 6.4. Áreas correspondientes a A y B.

A se puede aproximar a un rectángulo de base 26 y altura 1: $A = 26 \cdot 1 = 26$
 B se calcula por diferencia del rectángulo de base $(40-26)$ y altura 1 y el área bajo la curva calculado con la regla de Simpson o de los trapecios siendo el resultado el mismo en ambos casos:

Regla de Simpson:

$$(14 - B) = \frac{b-a}{6} \cdot [f(a) + 4f\left(\frac{a+b}{2}\right) + f(b)] \quad (\text{Ec. 6.10})$$

Despejando:

$$B = 14 - \frac{40 - 26}{6} \cdot \left[0.05 + 4f\left(\frac{0.05 + 1}{2}\right) + 1 \right] = 6.65$$

Volviendo a la Ec. 6.9:

$$FLU = \frac{A}{A + B} = 0,796$$

$$L_b = FLU \cdot L_t \quad (\text{Ec. 6.11})$$

donde L_t son 20 cm, correspondiente al experimento que se ha tomado como referencia.

Por tanto, aplicando la Ec. 6.11:

$$L_b = 15,92 \text{ cm de lecho utilizado}$$

Finalmente se determina la longitud de lecho no utilizado (L_{UNB}):

$$L_{UNB} = L_t - L_b \quad (\text{Ec. 6.12})$$

$L_{UNB} = 4,08$ cm de lecho no utilizado

6.2.2 Cambio de escala

Con la información de la sección precedente se procede al cambio de escala. En dicho cambio de escala, la velocidad superficial por unidad de área se mantiene constante ($u = 0,01273$ mL/min-mm²), al igual que tampoco cambia la longitud de lecho no utilizado (4,08 cm).

En primer lugar se calcula el diámetro de la columna, lo que precisa calcular el nuevo caudal que circulará por la torre correspondiente al extracto obtenido en la fase de extracción (Q'). Ha de tenerse en cuenta las proporciones de cada componente a la salida del extractor para calcular la nueva densidad:

$$\rho'_{\text{mezcla}} = 786.57 \text{ kg/m}^3$$

$$Q' = 629,23 \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{786,57 \text{ kg}} \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ d}}{16 \text{ h trabajo}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} = 833,3 \text{ mL/min}$$

$$Q' = S' \cdot u = \frac{\pi}{4} \cdot D'^2 \cdot u \quad \rightarrow \quad D' = 288,7 \text{ mm} = 28,87 \text{ cm}$$

Para calcular la longitud de la columna se representa la longitud útil frente a la fracción de lecho utilizado. Para ello se dan medidas arbitrarias de longitudes de columna y se resta la longitud de lecho no utilizado calculada mediante los experimentos de laboratorio ya que ésta se mantiene constante en el cambio de escala:

$$L_{\text{útil}} = L_t - L_{UNB} \quad (\text{Ec. 6.13})$$

$$FLU = \frac{L_{\text{útil}}}{L_t} \quad (\text{Ec. 6.14})$$

L (cm)	L útil (cm)	FLU
35	30,92	0,88
70	65,92	0,94
105	100,92	0,96
140	135,92	0,97
280	275,92	0,98
560	555,92	0,992
1120	1115,92	0,996
2240	2235,92	0,998

Tabla 6.2. Fracciones de lecho utilizado para distintas longitudes de columna.

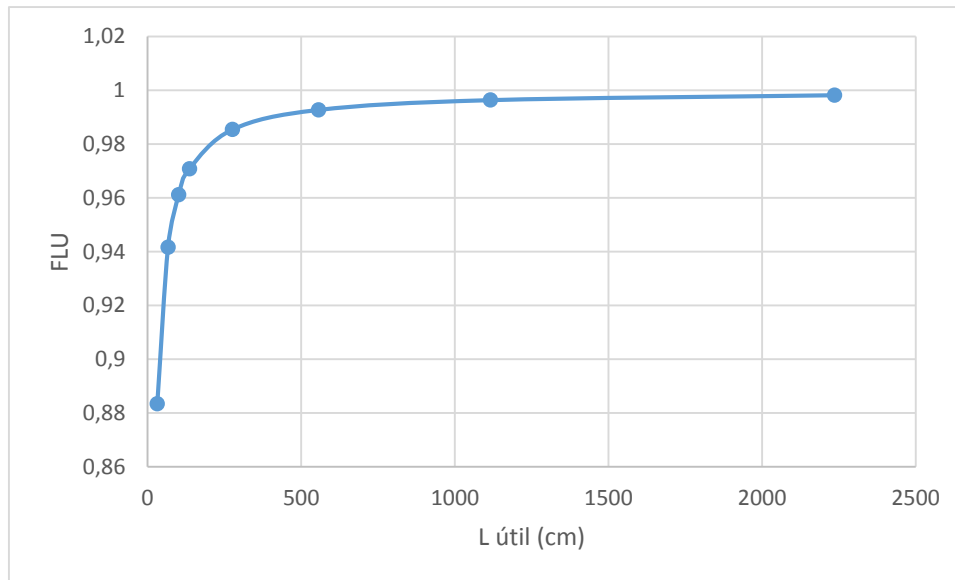


Figura 6.5. Representación L útil vs f.

Se escoge una fracción de lecho utilizado de 0,97 que corresponde con una longitud útil del lecho de 135.92 cm.

Como conclusión, las dimensiones de la columna de adsorción a nivel de planta piloto instalada en este proceso son: **D = 30 cm** y **L = 140 cm**

Tiempo de ruptura

Para calcular el nuevo tiempo de ruptura de la nueva columna, conocidas la longitud del lecho de esta última columna y su longitud de lecho no utilizado se cumple la siguiente relación:

$$\frac{Lb_1}{tb_1} = \frac{Lb_2}{tb_2} \rightarrow \frac{L1-LUNB1}{tb_1} = \frac{L2-LUNB2}{tb_2} \quad (\text{Ec. 6.15})$$

Despejando:

$$tb' = 213,81 \text{ min} = 3,56 \text{ h}$$

Caída de presión

Para lechos fijos y porosos, como es el formado por la resina sintética empleada, la caída de presión se calcula utilizando la ecuación de Ergun:

$$\Delta P = 150 \cdot \frac{L \mu u}{dp^2} \cdot \left(\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \right) + 1,75 \frac{L \rho u^2}{dp} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \quad (\text{Ec. 6.16})$$

Esta expresión se puede utilizar siempre que $0.04 \leq Re \leq 30000$, por lo que primero se ha de calcular el número de Reynolds:

$$Re = \frac{\rho u D}{\mu} \quad (\text{Ec. 6.17})$$

La densidad de la mezcla que entra al adsorbedor fue calculada anteriormente:

$$\rho'_{\text{mezcla}} = 786,57 \text{ kg/m}^3.$$

La viscosidad también fue calculada:

$$\mu'_{\text{mezcla}} = 0.0102 \text{ Pas.}$$

Al igual ocurre con la velocidad:

$$u = 12,73 \text{ mm/min} = 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$D = 0,3 \text{ m.}$$

Por lo que utilizando la Ec. 6.17:

$$Re = 4,72 \text{ y verifica que se puede utilizar la expresión de Ergun.}$$

Para su empleo se necesitan conocer datos del lecho: $L = 135,92 \text{ cm} = 1,36 \text{ m}$; $dp = 0,7 \text{ mm}$ (Soto et al., 2017); $\varepsilon = 2,3 \text{ mL/g}$ (Soto et al., 2017)

Aplicando la Ec. 6.16 se obtiene:

$$\Delta P = 43877,65 \text{ N/m}^2 = 43,9 \text{ kPa}$$

Al calcular $\frac{\Delta P}{z} = 0,31 \text{ kPa/cm}$ se comprueba que está dentro de los valores típicos en un adsorbedor (0,2 - 0,6 kPa /cm)

6.2.3 Cálculo de parámetros de diseño

Conocidos los datos de la disolución y del lecho del sistema que se está estudiando en este proyecto, se pueden calcular algunos parámetros de diseño necesarios para definir algunas características importantes de la operación de adsorción, como son el tiempo de servicio de la operación, el volumen de adsorbente necesario anualmente, la cantidad de soluto recuperado, y la eficacia de la operación:

Disolución	Co (g/L)	0,5
	Cb (g/L)	0,025
	Vo (mL/min)	833,3
Lecho	S (mm ²)	65461,12
	Z (mm)	1359,2
	D (mm)	288,7

No (g/L)	2,44
K (L/g min)	0,21

Tabla 6.3. Datos de la columna de operación.

Conocido el flujo volumétrico se calcula el flujo por unidad de área:

$$V' = \frac{Vo}{S} = 0.01273 \frac{mL}{min \cdot mm^2}$$

Y la velocidad:

$$u = 0,01273 \frac{mL}{min \cdot mm^2} \cdot \frac{1 L}{1000 mL} \cdot \frac{1 m^3}{1000 L} \cdot \frac{10^9 mm^3}{1 m^3} = 12,73 \text{ mm/min}$$

- Tiempo de servicio

El tiempo de servicio se calcula aplicando el modelo de Bohart-Adams (Ec. 6.6):

$$t_{servicio} = 514 \text{ min/ciclo}$$

$$t_{servicio} = 8,57 \text{ h/ciclo}$$

- Ciclos/año

$$N^{\circ} \frac{ciclos}{año} = \frac{(300 \cdot 16) \text{ h/año}}{t_{serv} \text{ h/ciclo}} \quad (\text{Ec. 6.18})$$

$$N^{\circ} \text{ ciclos/año} = 560,26 \text{ ciclos/año}$$

- Volumen de adsorbente al año

$$V_{ads-año} = S \cdot Z \cdot \varepsilon \cdot \frac{ciclos}{año} \quad (Ec. 6.19)$$

La resina se estima que puede funcionar correctamente durante 50 ciclos de operación, por lo que el volumen de adsorbente al año es:

$$V_{ads-año} = 0,85 m^3$$

- Soluto absorbido

$$M_{soluta\ entra} = V\dot{o} \cdot t_{serv} \cdot C_o \quad (Ec. 6.20)$$

$$M_{soluta\ entra} = 0,214 \frac{kg}{ciclo} = 120 kg/año$$

$$M_{soluta\ efluente} = V\dot{o} \cdot t_{serv} \cdot C_B \quad (Ec. 6.21)$$

C_B se puede calcular de dos maneras:

Por un lado C_B se puede determinar conociendo toda la curva entre $t=0$ y $t=t_{servicio}$:

$$C_B = \frac{\int_0^{t_{serv}} C_B dt}{t_{serv}-0} \quad (Ec. 6.22)$$

Por otro lado se puede tomar el caso más crítico y considerar que C_B es la más alta de todas las concentraciones posibles, es decir, la concentración en el punto de saturación. Empleando esta consideración:

$$C_B = 0,95 \cdot C_o = 0,025 g/L$$

Por lo que:

$$M_{soluta\ efluente} = 0,0107 kg/ciclo = 6 kg/año$$

$$M_{soluta\ adsorbato} = M_{soluta\ entra} - M_{soluta\ efluente} \quad (Ec. 6.23)$$

$$M_{soluta\ absorbido} = 114 kg/año$$

$$Capacidad\ total\ de\ adsorción = N_o \cdot V_{ads-año} \quad (Ec. 6.24)$$

$$Capacidad\ total\ de\ adsorción = 121,63 kg$$

$$\eta = \frac{M_{soluta\ adsorbido}}{Cap.total} \quad (Ec. 6.25)$$

$$\eta = 0.937$$

6.2.4 Diseño mecánico

En cuanto al diseño mecánico del adsorbedor se especificará las dimensiones del recipiente, el material y su diseño interno.

El material del recipiente es acero ya que ninguna de las sustancias que intervienen en el proceso es corrosiva y no hay peligro de que se dañe.

En su interior, además del adsorbente, se coloca tanto en la parte inferior como en la superior del lecho un material inerte para asegurarse de que se establece un perfil de circulación uniforme en la entrada y la salida del lecho y para prevenir caminos preferenciales (fingering) del soluto a través de lecho (Sinnott y Tower, 2012). Además, en la parte inferior y soportando el material inerte y el adsorbente, se sitúa una parrilla de soporte. La distribución de estos materiales y la altura de columna que ocupan se indica en la Figura 6.6:

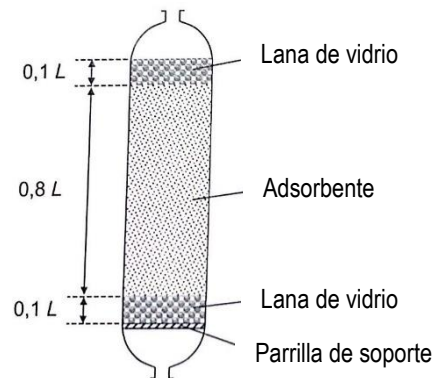


Figura 6.6. Interiores de un recipiente de adsorción.
(Adaptado de Sinnott y Towler, 2012).

La longitud de la columna de adsorbente necesaria son 140 cm (calculado anteriormente). Ahora, siguiendo las proporciones marcadas en esta figura se va a calcular la altura real del recipiente de adsorción.

$$0,8 L = 140 \text{ cm} \rightarrow L = 175 \text{ cm}$$

Material inerte:

$$0,1 L = 17,5 \text{ cm}$$

Se colocarán 17,5 centímetros de lana de vidrio tanto en la parte superior del lecho como en la zona situada entre la parte inferior del mismo y la parrilla de soporte.

Una vez conocidas las dimensiones del recipiente se van a determinar también los espesores de la pared y del cabezal superior e inferior. Para ello se va a utilizar la norma propuesta por Coulson y Richardson, Vol. 6 basada en el Código ASME BPV Sec. VIII D.1 Parte UG-32.

Primeramente, es necesario conocer la presión y la temperatura de diseño:
Como la presión máxima de operación (PMO) es menor de 2 barg, la presión de diseño se considera: $P_{\text{diseño}} = 3,5 \text{ barg} = 0,35 \text{ N/mm}^2$

En cuanto a la temperatura:

$$T_{\text{diseño}} = T_{\text{operación}} + 20^{\circ}\text{C} \quad (\text{Ec. 6.26})$$

como la temperatura de operación son 25°C : $T_{\text{diseño}} = 45^{\circ}\text{C}$

Espesor del cuerpo de la columna

El cuerpo de la columna tiene forma de carcasa cilíndrica. El espesor de esta carcasa se puede calcular mediante la ecuación:

$$t = \frac{P_i D_i}{2S - P_i} \quad (\text{Ec. 6.27})$$

donde t es el espesor (mm), P_i es la presión de diseño, D_i es el diámetro, y S es el esfuerzo máximo permisible.

El esfuerzo máximo permisible se obtiene de la Tabla 6.4:

MATERIAL	Esfuerzo máximo permisible a la temperatura (N/mm ²)				
	100	300	500	700	900
Acero al carbono	88,94	88,94	88,94	79,29	40,68
Acero al carbono apagado	117,9	117,9	117,9	98,59	40,68
Acero de baja aleación 1 1/4 Cr, 1/2 Mo, Si	117,9	114,45	114,45	114,45	93,77
Acero inoxidable 13 Cr	128,24	122,73	118,59	111,69	84,81
Acero inoxidable 18 Cr, 8 Ni	137,9	103,42	88,94	80,67	74,46
Acero inoxidable 18 Cr, 10 Ni, Cb	137,9	117,9	103,42	95,15	92,39
Acero inoxidable 18 Cr, 10 Ni, Ti	137,9	113,76	98,59	89,63	84,81
Acero inoxidable 16 Cr, 12 Ni, 2 Mo	137,9	107,56	91,7	83,43	79,29

Tabla 6.4. Esfuerzos máximos permisibles bajo el código ASME BPV Sec. VIII D.1
(Adaptado de Coulson and Richardson, Vol.6)

Para la construcción de este adsorbedor se elige un acero inoxidable 18 Cr, 8 Ni, por lo que $S(45^{\circ}\text{C})$ es aproximadamente 165 N/mm^2 .

Conocidos todos los datos se calcula el espesor según la Ec 6.27:

$$t = 3,06 \text{ mm}$$

A este espesor hay que sumarle el sobreexesor debido a la corrosión. Según la norma utilizada, al utilizar acero inoxidable se debe considerar una tolerancia mínima de corrosión de 1 mm.

De esta manera queda un espesor total de pared de 4,06 mm.

Pero además también hay que tener en cuenta el espesor mínimo de pared que aconseja la norma y que incluye un sobreexesor por corrosión de 2 mm:

Diámetro del recipiente (m)	Espesor mínimo (mm)
1	5
1 a 2	7
2 a 2,5	9
2,5 a 3,0	10
3,0 a 3,5	12

*Tabla 6.5. Espesor mínimo de pared.
(Fuente: Coulson and Richardson, Vol. 6)*

Al ser este último mayor que el calculado, se toma este valor.

$$t_{\text{pared}} = 5 \text{ mm}$$

Espesor del cabezal superior e inferior

Se escogen cabezales abombados por soportar presiones más elevadas que los cabezales planos en caso de darse una situación de necesidad en el proceso de adsorción.

Existen tres tipos de cabezales abombados: los hemiesféricos, los elípticos y los toriesféricos. Los hemiesféricos están diseñados para soportar presiones elevadas a partir de 10-15 bar, mientras que los toriesféricos y los elípticos aguantan presiones de hasta 15 bar. Por ello se va a seleccionar uno de los dos últimos tipos debido a que esta operación de adsorción opera a presión atmosférica y no se van a alcanzar presiones tan elevadas. Además, su coste al trabajar a presiones bajas no es muy elevado.

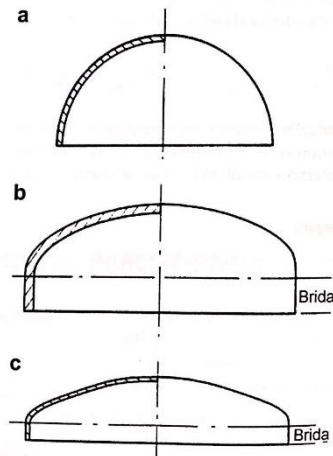


Figura 6.7. Tipos de cabezales abombados: a) Hemisférico. b) Elíptico. c) Toriesférico. (Fuente: Couldson and Richardson, Vol 6)

Cabezal toriesférico:

$$t = \frac{0,885 Pi Rc}{SE - 0,1Pi} \quad (Ec. 6.28)$$

Cabezal elíptico:

$$t = \frac{Pi Di}{2SE - 0,2Pi} \quad (Ec. 6.29)$$

donde Pi es la presión de diseño, Di es el diámetro interno, Rc es el radio de la corona (Se considera que Rc = Di = 2887 mm), S es el esfuerzo máximo permisible (S = 165 N/mm²), y E es la eficacia (Se supone E = 1).

Con estos datos se calculan ambos espesores:

Espesor del cabezal toriesférico (Ec 6.28):

$$t = 5,42 \text{ mm}$$


Espesor del cabezal elíptico (Ec 6.29):

$$t = 3,06 \text{ mm}$$

Se escoge el cabezal elíptico puesto que sería el más económico de los dos, pero se tomará el mismo espesor que el utilizado en la pared:

$$t_{\text{cabezal}} = 5 \text{ mm}$$



 Universidad de Valladolid		HOJA DE ESPECIFICACIÓN ADSORBEDOR	
REV.	0	Nº TRABAJO	
FECHA	7/3/2019	UNIDAD	Obtención de compuestos fenólicos a partir de bagazo de cerveza
POR	LNS	CLIENTE	Universidad de Valladolid
APPRV		LOCATION	Valladolid
* RESINA: SEPABEADS SP700			
Tipo	Resina estirénica		
Matriz	Polidivinilbenceno / etilvinilbenceno		
Forma física	Partículas esféricas y porosas		
Densidad partícula	1,02 g/mL		
Tamaño de partícula	0,25 - 0,7 mm		
Coef. Uniformidad	1,6 max		
Retención de agua	60 - 70 %		
Longitud resina	140 cm		
Diámetro resina	30 cm		
* CARACTERÍSTICAS DE LA ALIMENTACIÓN			
Caudal	833 mL/min		
Conc. Solute	0,5 g/L		
Temperatura	25 °C		
* CONDICIONES DE OPERACIÓN COLUMNA. DIMENSIONES			
Tipo de operación	Discontinuo	Presión	1 atm
Solute entrada	0,5 g/L	Temperatura	25 °C
Solute salida	0,025 g/L	pH	5
Vel. superficial	13,73 mm/min	ΔP lecho	43,9 kPa
Tiempo ruptura	3,56 h	Volumen resina	0,85 m ³ /año
Capacidad total	121,63 kg	Capacidad real	114 kg
Fracción útil	0,97	Longitud útil	135,92 cm
Longitud	175 cm	Diámetro	30 cm
Material	Acero inoxidable 18 Cr, 8 Ni		
* REGENERACIÓN			
Clase de regenerante	Agua y Etanol		



7. BALANCE ECONÓMICO

7.1 Estimación del capital inmovilizado

La estimación del coste para una planta de un proceso químico como es la obtención de compuestos fenólicos a partir de bagazo de cerveza se puede estimar a partir del coste de compra de los equipos principales necesarios en dicho proceso (Sinnott y Towler, 2012).

Para su cálculo se va a emplear el método de Lang, el cual relaciona el coste de capital fijo (ISBL) con el coste total de los equipos mediante la siguiente ecuación:

$$C = F(\sum C_e) \quad (\text{Ec. 7.1})$$

donde C es el coste total de capital (incluye los costes de ingeniería), $\sum C_e$ es el coste total de todos los equipos de la planta, y F es el factor de Lang (o factor de instalación).

Lang propuso unos valores de F dependiendo del tipo de procesamiento que se llevara a cabo en la planta. Este factor está comprendido entre un valor de 3 y 5 dependiendo del tipo y el tamaño de la planta, siendo el factor más grande cuanto más pequeña es la planta. Para el caso de una planta pequeña de procesamiento de un fluido, como ocurre en el proceso de este trabajo, el valor de F es 4,74.

En cuanto al coste de los equipos (PCE) se determinan utilizando el método propuesto por Coulson y Richardson, Vol 6:

$$C_e = CS^n \quad (\text{Ec. 7.2})$$

donde C_e es el coste del equipo, S es un parámetro de tamaño característico, C es una constante de coste, y n es un índice para el tipo de equipo

Estos parámetros se obtienen de la Tabla 7.1:

Equipment	Size unit, S	Size range	Constant		Index n	Comment
			C,€	C,\$		
Agitators						
Propeller	driver	5-75	1200	1900	0.5	
Turbine	power, kW		1800	3000	0.5	
Boilers						
Packaged						oil or gas fired
up to 10 bar	kg/h steam	$(5-50) \times 10^3$	70	120	0.8	
10 to 60 bar			60	100	0.8	
Centrifuges						
Horizontal basket	dia., m	0.5-1.0	35,000	58,000	1.3	carbon steel
Vertical basket			35,000	58,000	1.0	$\times 1.7$ for ss
Compressors						
Centrifugal	driver	20-500	1160	1920	0.8	electric,
	power, kW					max. press.
Reciprocating			1600	2700	0.8	50 bar
Conveyors						
Belt	length, m	2-40				
0.5 m wide			1200	1900	0.75	
1.0 m wide			1800	2900	0.75	
Crushers						
Cone	t/h	20-200	2300	3800	0.85	
Pulverisers	kg/h		2000	3400	0.35	
Dryers						
Rotary	area, m ²	5-30	21,000	35,000	0.45	direct
Pan		2-10	4700	7700	0.35	gas fired
Evaporators						
Vertical tube	area, m ²	10-100	12,000	20,000	0.53	carbon steel
Falling film			6500	10,000	0.52	
Filters						
Plate and frame	area, m ²	5-50	5400	8800	0.6	cast iron
Vacuum drum		1-10	21,000	34,000	0.6	carbon steel
Furnaces						
Process						
Cylindrical	heat abs, kW	10^3-10^4	330	540	0.77	carbon steel
Box		10^3-10^5	340	560	0.77	$\times 2.0$ ss
Reactors						
Jacketed,	capacity, m ³	3-30	9300	15,000	0.40	carbon steel
agitated			18,500	31,000	0.45	glass lined
Tanks						
Process	capacity, m ³					
vertical		1-50	1450	2400	0.6	atmos. press.
horizontal		10-100	1750	2900	0.6	carbon steel
Storage						
floating roof		50-8000	2500	4350	0.55	$\times 2$ for
cone roof		50-8000	1400	2300	0.55	stainless

Tabla 7.1. Factores de coste. Costes básicos medios 2004.
 (Fuente: Coulson and Richardson, Vol 6)

Se procede al cálculo del coste de cada uno de los equipos:

- **Extractor**

El extractor está formado por un tanque y por un agitador.

Tanque

$$C = 2400 \$$$

$$n = 0,6$$

$$S = 1 \text{ (El volumen del tanque es de } 0,137 \text{ m}^3 \text{)}$$

Aplicando la Ec 7.2 :

$$C_e = 2400 \$ = 2727,27 € \text{ (considerando la conversión de: } 1€ = 0,88 \$ \text{)}$$



Como además el tanque incluye un encamisado, el precio del tanque se ve incrementado un 20%:

$$C_e = 3272,72 \text{ €}$$

Agitador

$C = 3000 \text{ \$}$ (El agitador del sistema es una turbina)

$n = 0,5$

$S = 12$

Aplicando la Ec 7.2:

$$C_e = 10392,3 \text{ \$} = 11809,44 \text{ €}$$

El precio total del equipo es la suma de ambos componentes:

$$C_{e, \text{ extractor}} = 15.082,16 \text{ €}$$

- **Adsorbedor**

El precio del adsorbedor vendrá dado por el precio del recipiente más la resina que lleva en su interior.

Tanque

$C = 2400 \text{ \$}$

$n = 0,6$

$S = 1$ (El volumen de la columna es de $0,12 \text{ m}^3$)

Aplicando la Ec 7.2:

$$C_e = 2400 \text{ \$} = 2727,27 \text{ €}$$

La columna de adsorción también incluye, como se ha visto en su diseño mecánico, unas zonas de material inerte y un soporte para sujetar este material y el lecho de adsorbente, lo que supone un 40 % más de este valor:

$$C_e = 3818,18 \text{ €}$$

Conocidos todos los datos y utilizando la Ec 7.1, se obtiene el capital de los equipos principales:

$$C_{\text{fijo}} = 89.587,61 \text{ €}$$

Además hay que considerar también el resto de elementos que contiene la planta, como son tanques de almacenamiento, bombas, cintas transportadoras y válvulas así como el transporte de estos elementos y de los equipos principales, lo que supone al menos un 50 % del coste de los equipos principales:



$$C = 44.793,8 \text{ €}$$

Por lo que el capital fijo es la suma de los equipos principales más los equipos secundarios:

$$C_{fijo} = 134.381,41 \text{ €}$$

El capital de trabajo se estima que está comprendido entre un 10% y un 20% de la inversión de capital fijo y es una inversión inicial adicional necesaria para iniciar la planta y que opere hasta que se obtienen ingresos. Se tomará un 15%.

$$C_{trabajo} = 0,15 \cdot C_{fijo} \quad (\text{Ec. 7.3})$$

$$C_{trabajo} = 13.438,14 \text{ €}$$

Finalmente se calcula el coste total de inversión (TIC) requerido como la suma del capital fijo, del capital de trabajo y del resto de elementos de la planta:

$$TIC = 147.819,55 \text{ €}$$

7.2 Estimación del coste de capital fijo

Para calcular este valor se tienen en cuenta los factores presentados en la siguiente tabla (Tabla 7.2). Por un lado se calcula el coste total de la planta física (PPC) que incluye el montaje del equipo, las tuberías, los instrumentos, el sistema eléctrico, la construcción del edificio y el proceso, los recursos básicos, el almacenamiento, la zona de desarrollo y edificios auxiliares. Por último, para calcular el coste de capital fijo se suma a este valor los costes de diseño e ingeniería, los honorarios del contratista y los costes de contingencia.

Item	Process type		
	Fluids	Fluids – solids	Solids
1. Major equipment, total purchase cost	PCE	PCE	PCE
f_1 Equipment erection	0.4	0.45	0.50
f_2 Piping	0.70	0.45	0.20
f_3 Instrumentation	0.20	0.15	0.10
f_4 Electrical	0.10	0.10	0.10
f_5 Buildings, process	0.15	0.10	0.05
* f_6 Utilities	0.50	0.45	0.25
* f_7 Storages	0.15	0.20	0.25
* f_8 Site development	0.05	0.05	0.05
* f_9 Ancillary buildings	0.15	0.20	0.30
2. Total physical plant cost (PPC)			
PPC = PCE (1 + f_1 + ... + f_9)			
= PCE ×	3.40	3.15	2.80
f_{10} Design and Engineering	0.30	0.25	0.20
f_{11} Contractor's fee	0.05	0.05	0.05
f_{12} Contingency	0.10	0.10	0.10
Fixed capital = PPC (1 + f_{10} + f_{11} + f_{12})			
= PPC ×	1.45	1.40	1.35

Tabla 7.2. Factores típicos para la estimación del coste de capital fijo.
 (Fuente: Coulson and Richardson, Vol 6)

Como la planta de este proceso es para procesamiento de un fluido se utilizan los factores que aparecen en la primera columna.

$$PPC = PCE \cdot 3,4 = 304.597,87\text{€}$$

$$\text{Coste de capital fijo} = PPC \cdot 1,45 = 441.666,92 \text{ €}$$

Cálculo de los costes de producción

Los costes de producción están compuestos por los costes variables y por los costes fijos. Los costes variables están formados por el coste de las materias primas, materiales diversos, los recursos básicos y el envío y embalaje. Por su parte, los costes fijos incluyen el mantenimiento, las labores de operación, los costes de laboratorio, la supervisión, los costes operativos de la planta, los fondos de la misma, el seguro de la planta, las tasas locales y los royalties.

Para determinar los costes directos de producción, a la suma de los costes variables y los costes fijos hay que sumar los gastos de venta, los costes operativos generales y la investigación y el desarrollo.

Primero se debe conocer el precio de la materia prima y del producto, los cuáles se especifican en la Tabla 7.3:

	CANTIDAD (kg/año)	PRECIO (€/kg)	COSTE (€)
MATERIAS PRIMAS			
BSG	48000	0,02	960
Agua	558000	0,0008	446,4
Acetona	45156	0,9	40640,4
Resina SP700	870,5	25	21762,5
PRODUCTO			
Comp.fenólicos	114	400	45600

Tabla 7.3. Precio de las materias primas y productos.

El precio del BSG húmedo es estimado en 0,02 €/kg (Fernández, 2016), el del agua considerando que es para uso industrial, la tasa de servicio y el volumen de agua que necesita la planta al año, es de 0,8 €/m³ (Aquavall, 2017), y el de la acetona propuesto por Coulson y Richardson (Vol 6) es de 0,9 €/kg. En cuanto al precio de los compuestos fenólicos tomando el ácido gálico como referencia ronda los 400 €/kg (Merck KGaA, 2019). Además hay que tener en cuenta que la acetona que se necesita es al 60% v/v, y parte de ese porcentaje de agua se obtiene del propio agua que contiene el BSG, por lo que la cantidad de agua a añadir es la que complementa la formación de ese disolvente además del agua de calentamiento. Por su parte, la acetona dispondrá de un sistema de recuperación por destilación que devuelva al sistema el 60% de la misma y así reducir su coste económico. En cuanto a la resina, y dadas las cantidades de compra (870,5 kg/año), se estima un precio de 25 €/kg.

El valor que se estima para cada uno de estos parámetros se especifica en la Tabla 7.4:

<i>Variable costs</i>	<i>Typical values</i>
1. Raw materials	from flow-sheets
2. Miscellaneous materials	10 per cent of item (5)
3. Utilities	from flow-sheet
4. Shipping and packaging	usually negligible
Sub-total A
<i>Fixed costs</i>	
5. Maintenance	5–10 per cent of fixed capital
6. Operating labour	from manning estimates
7. Laboratory costs	20–23 per cent of 6
8. Supervision	20 per cent of item (6)
9. Plant overheads	50 per cent of item (6)
10. Capital charges	10 per cent of the fixed capital
11. Insurance	1 per cent of the fixed capital
12. Local taxes	2 per cent of the fixed capital
13. Royalties	1 per cent of the fixed capital
Sub-total B
Direct production costs A + B
13. Sales expense	20–30 per cent of the direct
14. General overheads	production cost
15. Research and development
Sub-total C
Annual production cost = A + B + C =
Production cost £/kg =	$\frac{\text{Annual production cost}}{\text{Annual production rate}}$

Tabla 7.4. Costes de producción. (Fuente: Coulson and Richardson, Vol 6)

A continuación, en la Tabla 7.5, se especifican los valores de cada uno de estos costes y el precio al que se debería vender el producto (compuestos fenólicos) para que la planta sea rentable.

COSTES VARIABLES (miles €)

1. Materias primas	63,81
2. Materiales diversos	0,67
3. Recursos básicos	73,91
4. Envío y embalaje	-
Sub-total A	138,39

COSTES FIJOS (miles €)

5. Mantenimiento	6,72
6. Labores de operación	6,72
7. Costes de laboratorio	1,34
8. Supervisión	1,34
9. Costes operativos	3,36
10. Fondos	13,44
11. Seguro	1,34
12. Tasas locales	2,69
13. Royalties	1,34
Sub-total B	38,3

COSTES DE PRODUCCIÓN	176,69
-----------------------------	---------------

13. Gastos de venta	35,34
14. Costes operativos generales	35,34
15. Investigación y desarrollo	35,34
Sub-total C	106,01

COSTE DE PRODUCCIÓN ANUAL	282,7
--------------------------------------	--------------

COSTE DE PRODUCCIÓN (miles €/kg)	2,48
---	-------------

Tabla 7.5. Desglose de los costes de producción.

Considerando todos los costes que ocasiona la planta, el producto obtenido debe venderse a un precio de 2480 €/kg para que sea rentable su producción. Este precio es demasiado elevado, aunque hay que tener en cuenta que se trata de un producto de alto valor añadido.



7.3 Estudio de la viabilidad del proceso

Para estudiar la viabilidad se realiza un desglose del flujo de caja acumulado durante un tiempo de amortización establecido de 10 años y aplicando un impuesto del 20%. La tabla 6.6 detalla este balance:



Descripción (miles €)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Costes totales de inversión	-10,35	-59,13	-88,69								
Capital circulante			-7,39								
Fondos invertidos	-10,35	-59,13	-96,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ventas			45,6	45,6	45,6	45,6	45,6	45,6	45,6	45,6	45,6
Costes			-176,69	-176,69	-176,69	-176,69	-176,69	-176,69	-176,69	-176,69	-176,69
Margen bruto			-131,09	-131,09	-131,09	-131,09	-131,09	-131,09	-131,09	-131,09	-131,09
Amortización			-14,78	-14,78	-14,78	-14,78	-14,78	-14,78	-14,78	-14,78	-14,78
Beneficios antes de impuestos			-145,87	-145,87	-145,87	-145,87	-145,87	-145,87	-145,87	-145,87	-145,87
Impuestos			-29,17	-29,17	-29,17	-29,17	-29,17	-29,17	-29,17	-29,17	-29,17
Beneficios después de impuesto			-175,05	-175,05	-175,05	-175,05	-175,05	-175,05	-175,05	-175,05	-175,05
Fondos generados por las operaciones	-59,13	-271,13	-175,05	-175,05	-175,05	-175,05	-175,05	-175,05	-175,05	-175,05	-175,05
Flujo de caja acumulado	-10,35	-69,48	-340,60	-340,60	-515,65	-690,70	-1040,79	-1215,83	-1390,88	-1565,93	-1740,97

Tabla 7.6. Balance de flujos de caja acumulados.

A continuación se calcula el VAN y el TIR.

El VAN (Valor Actual Neto) compara la planta de estudio con el mercado. El resultado es la cantidad de dinero que se gana a mayores en la planta con respecto a lo que se generaría en el mercado invirtiendo el mismo dinero. Se basa en estudiar el movimiento de los fondos generados y consumidos por el proyecto. En este estudio se va a calcular aplicando una rentabilidad del 8%.

El TIR (Tasa Interna de Retorno) se basa en el cálculo del excedente monetario que genera el proyecto como un porcentaje. Se calcula igualando el VAN a 0 y permite despejar la rentabilidad exigida.

El VAN obtenido es un número negativo e igual a -1074 miles de €, lo que significa que esta planta no es viable económicamente. Como se ha visto anteriormente, para que la planta fuese rentable se debería vender el producto a 2480 €/kg lo cual no económicamente óptimo. Por ello se ha realizado el estudio utilizando un precio competitivo con el mercado propuesto por vendedores de 400 €/kg.

Por su parte el TIR no es posible calcularlo debido al valor tan negativo del VAN.

También se ha realizado un gráfico que representa el flujo de caja acumulado durante los 10 años de amortización (Figura 7.1):

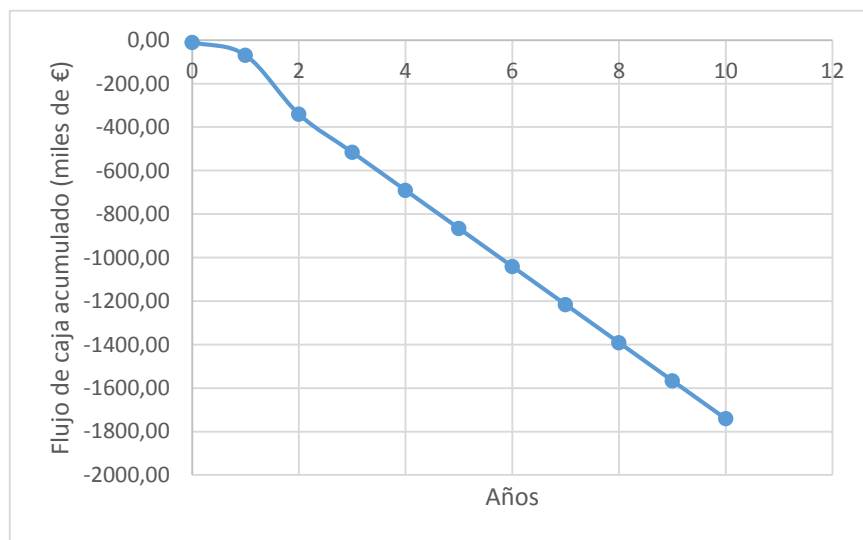


Figura 7.1. Flujo de caja acumulado durante el periodo de amortización.

Esta representación sirve como comprobación de la inviabilidad de la planta puesto que en ningún momento se consigue amortizar la inversión inicial y recuperar beneficios.

Para que esta planta fuese viable económicamente, los compuestos fenólicos deben venderse a un precio superior al de venta en el mercado actual aunque sin alcanzar el coste de venta de producción. Se considera un precio de venta de 1500 €. Además se deben solicitar subvenciones que aporten un 30% del CTI cada año y que se concederían por aprovechar residuos naturales como materia prima de bajo valor obtenidos de otras industrias y conseguir a partir de ellos productos de alto valor añadido con aplicaciones de interés en varios campos diferentes, así como por generar pocos desechos y que éstos no sean peligrosos. De esta manera la planta se rentabiliza el séptimo año con un VAN de 16.890 € y un TIR del 11%. (ANEXO III).

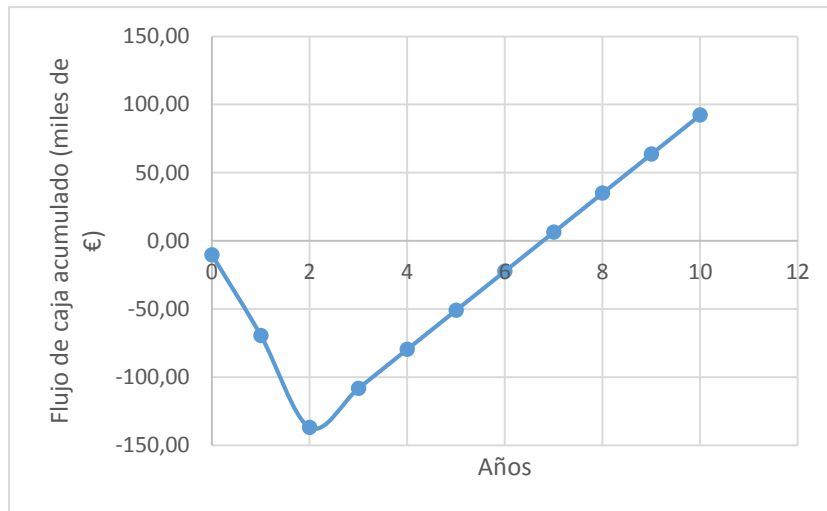


Figura 7.2. Flujo de caja acumulado durante el tiempo de amortización con un precio de venta de los compuestos fenólicos de 1500 € y una subvención anual del 30% sobre el TIC.

7.4 Análisis de la sensibilidad

Como complemento a este análisis económico se ha realizado un análisis de sensibilidad para conocer la influencia de una variación del precio de la materia prima principal, el bagazo de cerveza, y del producto obtenido, los compuestos fenólicos, sobre el VAN (Figura 7.3):

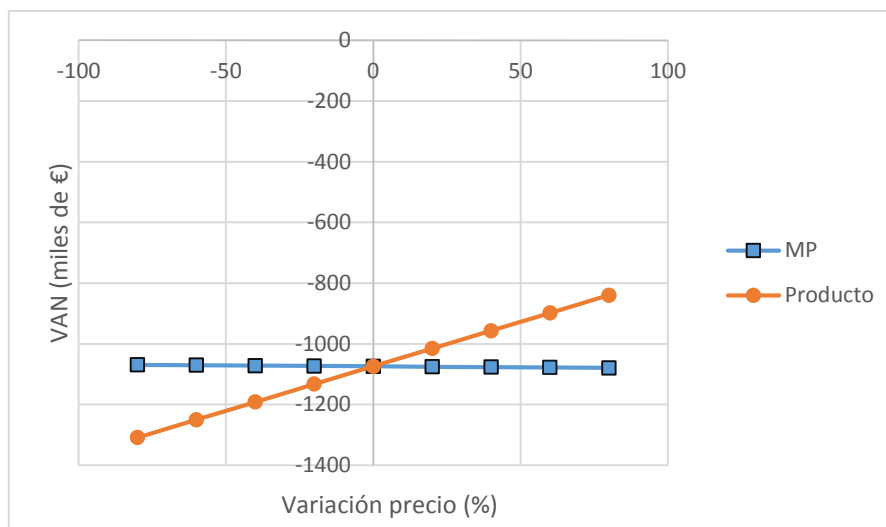


Figura 7.3. Análisis de la sensibilidad económica.

En este gráfico se puede observar que la variación en el precio de la materia prima no afecta a las ganancias recaudadas puesto que su coste es muy bajo y el VAN no varía aunque se aumente o disminuya el precio del bagazo. Con el resto de materias primas pasaría lo mismo al ser sus precios muy pequeños en comparación con el producto. Sin embargo, la planta es muy sensible a la variación del precio de venta de los compuestos fenólicos. Cuanto más aumenta este precio se producen menos pérdidas en la planta y por lo tanto aumenta su rentabilidad. Como ya se ha mencionado anteriormente, para que la planta fuese viable económicamente, este producto se debería vender a un precio superior del que se puede encontrar actualmente en el mercado.



8. IMPACTO AMBIENTAL

En este proceso se obtienen dos subproductos principales: por un lado se obtiene el BSG agotado, y por otro el disolvente empleado para la extracción. Ambos se almacenarán en sus recipientes correspondientes de una manera segura para evitar cualquier posible derrame. Aun así es importante conocer el impacto ambiental que generarían en caso de entrar en contacto con el medio ambiente.

En cuanto al BSG agotado no supone ningún problema ambiental ya que se trata de un producto natural, salvo su degradación que desprende malos olores.

Por su parte, la acetona es una sustancia química incolora y con un olor y sabor particulares. Es inflamable, se puede evaporar fácilmente en el aire y se mezcla bien con el agua. Cuando se obtiene esta sustancia a consecuencia de algún proceso industrial, ésta se puede poner en contacto con el aire, el agua y el suelo, pero sin causar un gran problema puesto que se eliminan rápidamente del medio sin causar daños.

- Algunas cantidades de acetona presentes en el **aire** se eliminan cuando reaccionan con la luz solar u otras sustancias químicas. También pueden ser eliminadas al entrar en contacto con la lluvia o la nieve depositando a la acetona en la tierra y el agua. Aproximadamente, la mitad de la acetona presente en la atmósfera desaparece en un tiempo que ronda los 22 días.
- La acetona disuelta en el **agua** se elimina por acción de microbios. También se puede evaporar y pasar a formar parte del aire. En tan solo un día se eliminará la mitad de la acetona disuelta en agua. Además, los peces no ingieren acetona, por lo que no les supondría ningún daño.
- En el **suelo** también existen microbios que eliminan los restos de acetona. Otra posibilidad es que ésta se elimine por evaporación. También es posible que el agua de lluvia y la nieve derretida disuelvan a la acetona y la transporten hacia las aguas subterráneas presentes en las profundidades del suelo debido a que las moléculas de acetona no se unen con firmeza al suelo.

En este proceso se dispone de un sistema de recuperación de la acetona mediante destilación que devuelve directamente el disolvente al proceso, lo que supone un ahorro económico y una reducción del residuo, el cual se envía a un gestor autorizado.



9. SEGURIDAD

9.1 Medidas de seguridad generales

Las medidas de seguridad a llevar a cabo en esta planta son las típicas de cualquier planta química. Por ejemplo, es importante la **distribución en planta**, con medidas como mantener una distancia entre equipos adecuada, poseer mecanismos de detención del fuego, instalar escaleras, plataformas y barandillas en caso necesario, señalar de una manera clara las vías de acceso y escape de la planta, colocar pantallas protectoras, instalar sistemas de contención de fugas y derrames y drenaje de las distintas zonas, así como disponer de duchas de seguridad y estaciones para el lavado de ojos, y un aislamiento térmico de los equipos para la protección del personal.

Además, es obligatorio disponer de sistemas de **protección contra el fuego**. Estas medidas incluyen un sistema de agua contra incendios junto con un sistema de agua de reserva, mangueras, extintores, espuma entre otros medios de extinción de incendios, alarmas que avisen de este peligro, y pulverizadores y sistemas de lluvia en las distintas zonas.

Otro punto de la planta que hay que considerar para la seguridad de la misma es la **electricidad**. Habrá que proteger el sistema de electricidad frente a fallos, incluir la puesta a tierra, proteger los cables frente al fuego y disponer de un sistema de generación de energía de emergencia.

Otras medidas básicas de seguridad son las que se citan a continuación:

- Disponer en planta de un manual de seguridad e información a los trabajadores de todas las medidas de seguridad antes de su entrada en la planta.
- Colocar señales de seguridad y de aviso ante un peligro.
- Revisar los equipos periódicamente.
- Disponer de un equipo de primeros auxilios.
- Disponer de agua potable y avisos en caso de agua no potable.
- Contactos con servicios de emergencias como bomberos o policía.
- Realizar simulacros de evacuación en caso de emergencia.
- Prohibición de fumar y marcar las zonas en las que esté permitido.
- Poseer mecanismos de protección facial y ocular, así como cascos duros y botas de seguridad.
- Almacenamiento seguro de materiales.



9.2 Análisis HAZOP

A continuación se va a realizar un análisis de riesgos de uno de los equipos principales de la planta. Concretamente se va a realizar un análisis HAZOP del extractor. El análisis HAZOP (Análisis de Riesgo y Operabilidad) sirve para identificar los problemas de seguridad en torno a un equipo y poder mejorar los puntos de riesgo. Supone que los riesgos aparecen como consecuencia de las desviaciones de las condiciones de régimen estacionario, como puede ser momentos de arranque o parada o variaciones en los flujos o en las condiciones de operación. La metodología a seguir es la utilización de una serie de palabras guía que ayudan a identificar las posibles desviaciones. Una vez identificadas se analizan sus causas, sus consecuencias y las posibles acciones correctoras.

1. Agua de calentamiento

PALABRA GUÍA	DESVIACIÓN	CAUSAS	CONSECUENCIAS	ACCIONES A TOMAR
NO	No flujo	1.Válvula de entrada cerrada 2.Rotura de la tubería 3.Tubería atascada	- El extractor no se calienta	- Revisión periódica de las tuberías, válvulas y controladores - Instalación de una válvula manual
MAS	Más flujo	1.Válvula atascada en posición de apertura	- Más temperatura en el interior del extractor	- Revisión periódica de la válvula y controlador - Instalación de una válvula manual
MENOS	Menos flujo	1.Válvula atascada en posición de cierre 2.Tubería rota	- El extractor no alcanza la temperatura de operación	- Revisión periódica de las tuberías, válvulas y controladores - Instalación de una válvula manual



2. Carga del BSG húmedo al extractor

PALABRA GUÍA	DESVIACIÓN	CAUSAS	CONSECUENCIAS	ACCIONES A TOMAR
NO	No flujo	1.Cinta transportadora de entrada estropeada 2.Falta de suministro de BSG	- No se lleva a cabo la operación	- Revisión periódica de la cinta transportadora y controladores - Instalación de una alarma de fallo - Posibilidad de carga manual (Hand Hole) - Comprobación del suministro
MÁS	Más flujo	1.Fallo en la parada de la cinta transportadora	- Aumento de la cantidad de disolvente y agua de calentamiento necesaria - Peligro de desbordamiento del tanque	- Revisión periódica de la cinta transportadora y controlador - Control del nivel del tanque y forzado de la parada en caso de necesidad
MENOS	Menos flujo	1.Cinta transportadora atascada	- Disminución de la cantidad de disolvente y agua de calentamiento necesaria	- Revisión periódica de la cinta transportadora y controladores - Instalación de una alarma de fallo - Posibilidad de carga manual



3. Corriente de entrada de acetona al extractor

PALABRA GUÍA	DESVIACIÓN	CAUSAS	CONSECUENCIAS	ACCIONES A TOMAR
NO	No flujo	1.Válvula de entrada cerrada 2. Rotura o fallo en la línea 3.Falta de suministro de BSG	- No se lleva a cabo la operación	- Revisión periódica de las tuberías, válvulas y controladores - Instalación de una válvula manual - Comprobación del suministro
MAS	Más flujo	1.Válvula atascada en posición de apertura	- Aumento de la cantidad de BSG y agua de calentamiento necesaria - Peligro de desbordamiento del tanque	- Revisión periódica de la válvula y controlador - Instalación de una válvula manual - Control del nivel del tanque y cierre de válvulas en caso de necesidad
MENOS	Menos flujo	1.Válvula atascada en posición de cierre 2.Tubería rota	- Disminución de la cantidad de BSG y agua de calentamiento necesaria	- Revisión periódica de las tuberías, válvulas y controladores - Instalación de una válvula manual - Apertura manual de la válvula en caso de fallo de la misma

4. Corriente de salida del extracto

PALABRA GUÍA	DESVIACIÓN	CAUSAS	CONSECUENCIAS	ACCIONES A TOMAR
NO	No flujo	1.Válvula de salida cerrada 2. Rotura o fallo en la línea	- Posible desbordamiento del extractor	- Revisión periódica de las tuberías, válvulas y controladores - Instalación de una válvula manual
MENOS	Menos flujo	1.Válvula atascada en posición de cierre 2.Tubería rota	- Acumulación de materia dentro del extractor	- Revisión periódica de las tuberías, válvulas y controladores - Instalación de una válvula manual - Apertura manual de la válvula en caso de fallo de la misma

5. Descarga del BSG agotado

PALABRA GUÍA	DESVIACIÓN	CAUSAS	CONSECUENCIAS	ACCIONES A TOMAR
NO	No flujo	1.Cinta transportadora de salida parada 2. Fallo en el orificio de salida del extractor	- Posible desbordamiento del extractor	- Revisión periódica de la cinta transportadora, el orificio de salida y controladores - Posibilidad de descarga manual (Hand Hole) - Instalación de alarma de fallo
MENOS	Menos flujo	1.Cinta transportadora atascada 2.Poca salida debido a suciedad	- Acumulación de materia dentro del extractor	- Revisión periódica de la cinta transportadora, el orificio de salida y controladores - Posibilidad de descarga manual - Instalación de alarma de fallo



10. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado el diseño básico de una planta piloto de obtención de compuestos fenólicos a partir de bagazo de cerveza (BSG) con una capacidad de tratamiento de 160 kg/d de BSG húmedo. El proceso de obtención consta de un pretratamiento para facilitar el acceso al producto de interés, una extracción de los compuestos fenólicos y una purificación de los mismos.

- La **revisión bibliográfica** ha permitido obtener la información necesaria para comparar distintas tecnologías para cada etapa del proceso y seleccionar la más adecuada para esta aplicación.
 - Como técnica de pretratamiento se realiza una molienda, que rompe los granos de BSG hasta un tamaño de 0,85 mm para así facilitar el acceso en la etapa posterior de extracción a los compuestos fenólicos.
 - La extracción es de tipo sólido-líquido y se lleva a cabo en un extractor de tanque agitado mediante una operación en discontinuo. Se utiliza acetona al 60 % v/v como disolvente y en una relación de 20 mL de acetona por cada gramo de BSG. Las condiciones de operación son una temperatura de 60 °C y un tiempo de extracción de 30 min.
 - La operación de recuperación de compuestos fenólicos del extracto es la adsorción. Se emplea una columna de adsorción de lecho fijo con un adsorbente basado en una resina no iónica, la SP700. Las condiciones de operación se establecen en una temperatura de 25 °C, presión atmosférica, y un pH ácido. La desorción posterior para recuperar los compuestos fenólicos de la resina se realiza por desplazamiento utilizando agua para eliminar los carbohidratos que se hayan podido quedar retenidos, y etanol para extraer los compuestos fenólicos.
- Se han **diseñado los equipos principales** del proceso:
 - El extractor tiene un diámetro de 50 cm y una longitud de 70 cm. Como sistema de agitación se utiliza un agitador de turbina de palas que proporciona una potencia de 19,41 kW. Para calentar la mezcla de extracción se emplea un extractor encamisado por el que circula 1210 L/d de agua caliente a 85°C.
 - Para determinar los parámetros característicos del adsorbedor se aplica el modelo de Bohart-Adams a partir de los datos recogidos de

la bibliografía a nivel de laboratorio y se realiza un cambio de escala. El diámetro de la columna de adsorción es de 30 cm y su longitud de 140 cm. El tiempo de ruptura ocurre a 3,6 horas de comenzar la operación y la caída de presión en el lecho es de 43,9 kPa. Además se calculan parámetros relacionados con la operación que permiten conocer que el tiempo de servicio es de 8,6 h/ciclo, el volumen de adsorbente al año estimado es de 0,85 m³ y la recuperación de compuestos fenólicos es de 114 kg anuales.

El diseño mecánico establece una longitud de la columna de 175 cm para añadir un material inerte (lana de vidrio) y un soporte. La presión y temperatura de diseño, 3,5 barg y 45°C respectivamente. Los cabezales seleccionados son de tipo elíptico con un espesor de 5 mm, coincidiendo con el espesor de pared del cuerpo de la columna.

- El **rendimiento** global de compuestos fenólicos en el proceso es de un 60%, siendo el rendimiento de la etapa de extracción del 62% y el de la etapa de adsorción del 94%.
- Para completar el estudio se ha realizado un **balance económico** mediante el que se determina que el proceso no es viable económicamente debido a que la venta de los compuestos fenólicos no permite recuperar los gastos de la planta salvo una subvención o un precio de venta elevado que garantiza la viabilidad económica del proyecto. El análisis de sensibilidad indica que el precio de venta de este producto es el que más afecta a la economía de la planta, ya que el coste de la materia prima es muy bajo.
- El **impacto ambiental** es muy reducido puesto que los dos residuos que se obtienen en el proceso son el BSG agotado y la acetona procedente de la extracción. El primero de ellos es un producto natural por lo que no es nada contaminante salvo por su propia degradación que puede ocasionar malos olores. El segundo es una sustancia orgánica pero carece de peligro ya que no es tóxica para ningún ser vivo y desaparece rápidamente del ambiente.
- Por último se ha realizado un estudio de **seguridad** donde se han señalado algunas medidas generales a tener en cuenta en la operación de la planta y se han identificado, mediante un análisis HAZOP al extractor, algunos posibles puntos de fallo en la etapa de extracción con sus correspondientes soluciones para evitarlos.



11. BIBLIOGRAFÍA

Akelah A, Sherrington DC. Application of functionalized polymers in organic synthesis. *Chem Rev* 1981;81:557–87.

Aliyu, S., & Bala, M. (2011). Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. *African Journal of Biotechnology*, 10(3), 324–331.

Alonso, Diego A.; Baeza, Alejandro; Chinchilla, Rafael; Gómez, Cecilia; Guillena, Gabriela; Marset, Xavier; Pastor, Isidro M.; Ramón, Diego J.; Níguez, Diego Ros; Saavedra, Beatriz. (2018). Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. *Anales de Química*. 114 (2), 2018, 79-87.

Aquavall. Tarifas 2017. <http://aquavall.es/tasas/>. [27/06/2019].

Athanasios, M., Georgios, L., & Michael, K. (2007). A rapid microwaveassisted derivatization process for the determination of phenolic acids in brewer's spent grains. *Food Chemistry*, 102(3), 606–611.

Awolu, O. O., & Ibileke, I. O. (2011). Bioethanol production from brewer's spent grain, bread wastes and corn fiber. *African Journal of Food Science*, 5(3), 148–155.

Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F., et al. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 426–436.

Baenas, Nieves; Abellán, Ángel; Rivera, Sara; Moreno, diego A.; García-Viguera, Cristina, Domínguez-Perles, Raúl. (2018). Foods and supplements. Polyphenolic: Properties, Recovery, and Applications.

Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. Activated Carbon Adsorption. CRC Press.

Barbosa-Pereira, L., Pocheville, A., Angulo, I., Paseiro-Losada, P., & Cruz, J. M. (2013). Fractionation and purification of bioactive compounds obtained from a brewery waste stream. *BioMed Research International*, 2013, 1–11.

Bartolomé, B., & Gómez-Cordovés, C. (1999). Barley spent grain: release of hydroxycinnamic acids (ferulic and p-coumaric acids) by commercial enzyme preparations. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79(3), 435–439.

Bartolomé, B., Santos, M., Jiménez, J. J., del Nozal, M. J., & Gómez- Cordovés, C. (2002). Pentoses and hydroxycinnamic acids in brewer's spent grain. *Journal of Cereal Science*, 36(1), 51–58.



Belibasakis, N. G., & Tsirgogianni, D. (1996). Effects of wet brewers grains on milk yield, milk composition and blood components of dairy cows in hot weather. *Animal Feed Science and Technology*, 57(3), 175–181.

Belter, Paul A.; Cussler, Edward Lansing; Hu, Wei-Shou. (1987). *Bioseparations: downstream processing for biotechnology*.

Bernal, V.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C. (2016) Adsorción de compuestos fenólicos sobre carbones activados modificados químicamente: efecto del sustituyente en el anillo aromático en las interacciones carbón activado-adsorbato.

Bonfili, L., Cecarini, V., Amici, M., Cuccioloni, M., Angeletti, M., Keller, J.N., Eleuteri, A.M., 2008. Natural polyphenols as proteasome modulators and their role as anti-cancer compounds. *FEBS J.* 275, 5512–5526.

Brewer, M.S. *Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications*. (2011). *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. Vol:10.

Buran, Timothy J.; Sandhu, Amandeep K.; Li, Zheng; Rock, Cheryl R.; Yang, Weihua W., Gu, Liwei. (2014). Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins. *Journal of Food Engineering* 128 (2014) 167–173.

Caqueret, V., Bostyn, S., Cagnon, B., Fauduet, H., 2008. Purification of sugar beet vinasse – adsorption of polyphenolic and dark colored compounds on different commercial activated carbons. *Bioresour. Technol.* 99, 5814–5821.

Carvalho, F., Esteves, M. P., Parajó, J. C., Pereira, H., & Gírio, F. M. (2004). Production of oligosaccharides by autohydrolysis of brewery's spent grain. *Bioresour. Technol.* 91(1), 93–100.

Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M.L., Páez-Hernández, M.E., Rodríguez, J.A., Galán-Vida, C.A., 2009. Chemical studies of anthocyanins: a review. *Food Chemistry* 113, 859–871.

Castellar Ortega, Grey C; Cardozo Arrieta, Beatriz M.; Suarez Guerrero, Jhon F; Vega Taboada, Javier E. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo de colorante B39 sobre carbón activado granular. *Prospect*. Vol. 11, No. 1, págs. 66-75.

Chromatogr. A 1216, 8331–8338. German, J.B., Walzem, R.L., 2000. The health benefits of wine. *Ann. Rev. Nutr.* 20, 561–593.

Collins, A. R. (2004). The comet assay for DNA damage and repair. *Molecular Biotechnology*, 26, 249–261.



Coulson and Richardson. (2002). Particle Technology and Separation Process. Vol 2. Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP: Elsevier Butterworth-Heinemann.

Coulson and Richardson. (2005). Chemical Engineering Design. Vol 6. Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP: Elsevier Butterworth-Heinemann.

Crittenden B, Thomas WJ. Adsorption technology and design. Oxford, Boston, Johannesburg, Melbourne, New Deli, Singapore: Elsevier Science & Technology Books; 1998.

Dabrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. Chemosphere 58, 1049–1070.

Dargaville, T.R., Guerzoni, F.N., Looney, M.G., Solomon, D.H., 1996. The adsorption of multinuclear phenolic compounds on activated carbon. J. Colloid Interface Sci. 182, 17–25.

Dhiman, T. R., Bingham, H. R., & Radloff, H. D. (2003). Production response of lactating cows fed dried versus wet brewers' grain in diets with similar dry matter Content^{1,2}. Journal of Dairy Science, 86(9), 2914–2921.

Erlund, I., 2004. Review of the flavonoids quercetin, hesperetin, and naringenin. Dietary sources, bioactivities, bioavailability, and epidemiology. Nutr. Res. 24, 851–874.

Esclapez, M. D., García-Pérez, J. V., Mulet, A., & Cárcel, J. A. (2011). Ultrasound-assisted extraction of natural products. Food Engineering Reviews, 3(2), 108–120.

Farcas, A.C., Socaci, S.A., Tofana, M., Dulf, F.V., Mudura, E., Diaconeasa, Z., 2015. Volatile profile, fatty acids composition and total phenolic content of brewers' spent grain by-product with potential use in the development of new functional foods. J. Cereal. Sci. 64, 34-42.

Fava G, Di Mauro MD, Spampinato M, Biondi D, Gambera G, Centonze G, Maggiore R, D'Antona N: Hydroxytyrosol recovery from olive mill wastewater: process optimization and development of a pilot plant. Clean Soil Air Water 2017, 45 Article number 1600042.

Fernández, M.P.; Rodríguez, J. F.; García, M.T.; de Lucas, A.; Gracia, I. (2008). Application of supercritical fluid extraction to brewer's spent grain management. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(5), 1614-1619.

Fernández Delgado, Marina. (2016). Pretratamiento de azonólisis de bagazo de caña. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valladolid.



Fillaudeau, L., Blanpain-Avet, P., & Daufin, G. (2006). Water, wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of Cleaner Production*, 14(5), 463–471.

Fu Y, Zu Y, Liu W, Efferth T, Zhang N, Liu X, Kong Y. (2006). Optimization of luteolin separation from pigeonpea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] leaves by macroporous resins. *J Chromatogr A* 2006;1137:145–52.

Fu, B.Q., Liu, J., Li, H., Li, L., Lee, F.S.C., Wang, X.R., 2005. The application of macroporous resins in the separation of licorice flavonoids and glycyrrhizic acid. *J. Chromatogr. A* 1089, 18–24.

G.T. Meneses, Nuno; Martins, Silvia; Teixeira, José A.; Mussatto, Solange I. (2013). Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. *Separation and Purification Technology*, 108 (2013) 152–158.

Garcia-Araya, F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J., 2003. Activated carbon adsorption of some phenolic compounds present in agroindustrial wastewater. *Adsorption* 9, 107–115.

Garrote, G.; Falqué, E.; Domínguez, H.; Parajó, J.C., 2007. Autohydrolysis of agricultural residues: Study of reaction byproducts. *Biores.Technol.*98(10), 1951-1957.

Geng, X., Ren, P., Pi, G., Shi, R., Yuan, Z., Wang, C., 2009. High selective purification of flavonoids from natural plants based on polymeric adsorbent with hydrogen bonding interaction. *J.*

Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755–765.

Grant, T.M., King, C.J., 1990. Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 264–271.

Guido Luis F., Moreira Manuela M. (2017). Techniques for Extraction of Brewer's Spent Grain Polyphenols: a Review. *Food Bioprocess Technol.* 10:1192-1209.

Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep. Purif. Methods* 29, 189–232.

Huige, N. (2006). Brewery by-products and effluents. In *Handbook of Brewing*, Second Edition (pp. 655–713, Food Science and Technology). CRC Press.

Huige, N.J., 1994. Brewery by-products and effluents, in: Hardwick, W.A. (Ed.), *Handbook of Brewing*. Marcel Dekker, New York, pp. 501–550.



Informe socioeconómico del sector de la cerveza en España (2017). Asociación de cerveceros de España. https://cerveceros.org/uploads/5b30d4612433a__Informe_Cerveceros_2017.pdf. [25/05/2019]

Inglezakis V, Pouloupoulos S. Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications. Amsterdam: Elsevier; 2006.

Joana Gil-Chávez, G., Villa, J. A., Fernando Ayala-Zavala, J., Basilio Heredia, J., Sepulveda, D., Yahia, E. M., et al. (2013). Technologies for extraction and production of bioactive compounds to be used as nutraceuticals and food ingredients: an overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12(1), 5–23.

Joshi, L.S., Pawar, H.A., 2015. Herbal cosmetics and cosmeceuticals: an overview. *Natural Products Chemistry & Research* 3, 1–8.

Kammerer DR, Kammerer J, Carle R: Resin adsorption and ion exchange to recover and fractionate polyphenols. In *Polyphenols in Plants: Isolation, Purification and Extract Preparation*. Edited by Watson RR. USA: Elsevier; 2014:219-230.

Kammerer J, Carle R, Kammerer DR. Adsorption and ion exchange: basic principles and their application in food processing. *J Agric Food Chem* 2011; 59:22–42.

Kammerer, D., Gajdos Kljusuric, J., Carle, R., Schieber, A., 2005. Recovery of anthocyanins from grape pomace extracts (*Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Mitos) using a polymeric adsorber resin. *Eur. Food Res. Technol.* 220 (3-4), 431–437.

Kammerer, Dietmar Rolf; Kammerer Judith; Carle, Reinhold. Adsorption an Ion Exchange for the Recovery and Fractionation of Polyphenols: Principles and Applications. (2019). *Analysis Techniques for Polyphenols*.

Kasperovich, V. L., Grechushkin, A. I., Kupriyanov, A. V., & Miroshnikov, S. A. (2009). Technology of utilizing brewery waste and use of the product obtained for feeding young bulls. *Russian Agricultural Sciences*, 35(4), 262–265.

Krishnaswamy, K., Orsat, V., Gariépy, Y., & Thangavel, K. (2013). Optimization of microwave-assisted extraction of phenolic antioxidants from grape seeds (*Vitis vinifera*). *Food and Bioprocess Technology*, 6(2), 441–455.

Kümmel R, Worch E. Adsorption aus wässrigen Lösungen. Leipzig: VBE Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; 1990.

Lagüéns Pérez, Sara. (2018). Planta de obtención de arabinoxilanos a partir de bagazo de cerveza para la formulación de alimentos funcionales. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Valladolid.



Liazid, A., Palma, M., Brigui, J., & Barroso, C. G. (2007). Investigation on phenolic compounds stability during microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography*.

Lin, Xiaoqing; Huang, Qianlin; Qi, Gaoxiang; Shi, Silan; Xiong, Lian; Huang, Chao; Chen, Xuefang; Li, Hailong; Chen, Xinde. (2017). Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Separation and Purification Technology* 174, 222-231.

McCarthy, A. L., O'Callaghan, Y. C., Connolly, A., Piggott, C. O., FitzGerald, R. J., & O'Brien, N. M. (2012). Phenolic extracts of brewers' spent grain (BSG) as functional ingredients assessment of their DNA protective effect against oxidant-induced DNA single strand breaks in U937 cells. *Food Chemistry*, 134(2), 641-646.

McCarthy, A. L., O'Callaghan, Y. C., Neugart, S., Piggott, C. O., Connolly, A., Jansen, M. A. K., et al. (2013b). The hydroxycinnamic acid content of barley and brewers' spent grain (BSG) and the potential to incorporate phenolic extracts of BSG as antioxidants into fruit beverages. *Food Chemistry*, 141(3), 2567-2574.

Meneses, N. G. T., Martins, S., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2013). Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. *Separation and Purification Technology*, 108, 152-158.

Merck KGaA. Ácido gálico. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog>. [27/06/2019].

Miguel-Gallo, Y.; Rodríguez Rico, I.L.; Prieto García, J.O. (2016). Influencia del pH y la temperatura en la adsorción de fenol en agua utilizando ceniza de bagazo de caña de azúcar. *Afinidad LXXIV*, 579.

Mohan, S.V., Karthikeyan, J., 1997. Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal. *Environ. Pollut.* 97, 183-187.

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C., Biswas, M.N., 2005. Preparation and characterization of activated carbons from Terminalia arjuna nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 4128-4138.

Moreira, M. M., Morais, S., Barros, A. A., Delerue-Matos, C., & Guido, L. F. (2012). A novel application of microwave-assisted extraction of polyphenols from brewer's spent grain with HPLC DAD-MS analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(4), 1019- 1029.



Moreira, M. M., Morais, S., Carvalho, D. O., Barros, A. A., Delerue- Matos, C., & Guido, L. F. (2013). Brewer's spent grain from different types of malt: evaluation of the antioxidant activity and identification of the major phenolic compounds. *Food Research International*, 54(1), 382–388.

Mussatto, S. I. (2009). Biotechnological potential of brewing industry byproducts. In P. Nigam & A. Pandey (Eds.), *Biotechnology for Agro- Industrial Residues Utilisation* (pp. 313–326). Netherlands: Springer.

Mussatto, S. I. (2014). Brewer's spent grain: a valuable feedstock for industrial applications. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(7), 1264–1275.

Mussatto, S. I., & Roberto, I. C. (2008). Establishment of the optimum initial xylose concentration and nutritional supplementation of brewer's spent grain hydrolysate for xylitol production by *Candida guilliermondii*. *Process Biochemistry*, 43(5), 540–546.

Mussatto, S. I., Dragone, G., & Roberto, I. C. (2007a). Ferulic and p-coumaric acids extraction by alkaline hydrolysis of brewer's spent grain. *Industrial Crops and Products*.

Mussatto, S. I., Moncada, J., Roberto, I. C., & Cardona, C. A. (2013). Techno-economic analysis for brewer's spent grains use on a biorefinery concept: the Brazilian case. *Bioresource Technology*, 148, 302–310.

Mussatto, S., Fernandes, M., Dragone, G., Mancilha, I., & Roberto, I. (2007b). Brewer's spent grain as raw material for lactic acid production by *Lactobacillus delbrueckii*. *Biotechnology Letters*, 29(12), 1973–1976.

Mussatto, S.I.; Dragone, G.; Roberto, I.C. Brewer's spent grain: generation, characteristics and potential applications. (2004). *Journal of Cereal Science* 43 (2006) 1–14.

Naczki, M., & Shahidi, F. (2004). Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography. A*, 1054(1–2), 95–111.

Odeh, R.M., Cornish, L.A., 1995. Natural antioxidants for the prevention of atherosclerosis. *Pharmacotherapy* 15, 648–659.

Oyenihi, A.B.; Smith, C. (2019). Are polyphenol antioxidants at the root of medicinal plant anti-cancer success?. *Journal of Ethnopharmacology*. 229 (2019) 54-72.

Ozturk, Baranse; Parkinson Charles; Gonzalez-Miquel, María. Extraction of polyphenolic antioxidants from orange peel waste using deep eutectic solvent. *Separation and Purification Technology*, 2018.



Papagiannopoulos, M., Zimmermann, B., Mellenthin, A., Krappe, M., Maio, G., & Galensa, R. (2002). Online coupling of pressurized liquid extraction, solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography for automated analysis of proanthocyanidins in malt. *Journal of Chromatography A*, 958(1–2), 9–16.

Pérez-Larrán Patricia, Díaz-Reinoso Beatriz, Moure Andrés, Alonso José Luis, Domínguez Herminia. (2017). Adsorption technologies to recover and concentrate food polyphenols. *Current Opinion in Food Science* 17:165–172.

Pérez-Larrán Patricia, Díaz-Reinoso Beatriz, Moure Andrés, Alonso José Luis, Domínguez Herminia. (2017). Adsorption technologies to recover and concentrate food polyphenols. *Current Opinion in Food Science* 17:165–172.

Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska, A., 2009. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 152, 2–13.

Pomeranz, Y., Dikeman, E., 1976. From barley to beer—a mineral study. *Brewers Digest* 51, 30-32.

Qiu, N., Guo, S., Chang, Y., 2007. Study upon kinetic process of apple juice adsorption de-coloration by using adsorbent resin. *J. Food Eng.* 81, 243–249.

Rajbhar, Karishma; Dawda, Himanshu; Mukundan, Usha. (2014). Polyphenols: Methods of extraction. *Scientific Reviews & Chemical communications.* 5(1), 2015, 1-6 ISSN 2277-2669.

Rice-Evans, Catherine A., Miller, Nicholas J., Paganga, George. Antioxidant properties of phenolic compounds. (1997). *Trends in plant science reviews.* Vol.2, No.4.

Robertson, J. A., l'Anson, K. J. A., Treimo, J., Faulds, C. B., Brocklehurst, T. F., Eijsink, V.G. H., et al. (2010). Profiling brewers' spent grain for composition and microbial ecology at the site of production. *LWT - Food Science and Technology*, 43(6), 890–896.

Roos, A. A., Persson, T., Krawczyk, H., Zacchi, G., & Stalbrand, H. (2009). Extraction of water soluble hemicelluloses from barley husks. *Bioresource Technology*, 100(2), 763–769.

Routray, W., & Orsat, V. (2012). Microwave-assisted extraction of flavonoids: a review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(2), 409–424.

Rudzinski W, Plazinski W. Kinetics of dyes adsorption at the solid-solution interfaces: a theoretical description based on the two step kinetic model. *Environ Sci Technol* 2008; 42:2470–5.



Rudzinski W, Plazinski W. Kinetics of solute adsorption at solid/aqueous interfaces: searching for the theoretical background of the modified pseudo-first order kinetic equation. *Langmuir* 2008; 24:5393–9.

Rudzinski W, Plazinski W. Studies of the kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetic models by studying the pseudo-first order kinetics special features of the initial adsorption kinetics. *J Phys Chem C* 2007; 111:15100–10.

Russ, W., Mörtel, H., & Meyer-Pittroff, R. (2005). Application of spent grains to increase porosity in bricks. *Construction and Building Materials*, 19(2), 117–126.

Seifried, H.E., Anderson, D.E., Fisher, E.I., Milner, J.A., 2007. A review of the interaction among dietary antioxidants and reactive oxygen species. *J. Nutr. Biochem.* 18, 567–579.

Shan B, Cai YZ, Sun M, Corke H. 2005. Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. *J Agric Food Chem* 53(2):7749–59.

Shavandi, Amin; Bekhit, Alaa El-Din Ahmed; Saeedi, Pouya; Izadifar, Zohreh; Bekhit, Adnan A.; Khademhosseini, Ali. (2018). Polyphenol uses in biomaterials engineering. *Biomaterials*. 167 (2018) 91-106.

Sinnott, Ray; Towler, Gavin. (2012). *Diseño en Ingeniería Química*. Reverté.

Socaci, Sonia Ancuta; Fărcas, Anca; Diaconeasa, Zorita Maria; Vodnar, Dan Cristian; Rusu, Bodgan, Tofana, Maria. (2018). Influence of the extraction solvent on phenolic content, antioxidant, antimicrobial and antimutagenic activities of brewers' spent grain. *Journal of Cereal Science* 80 (2018) 180-187.

Sorbent Technologies, Inc. Resina SP700.

<https://www.sorbtech.com/chromatography/adsorbents/polymericresins/mit-subshiresins/syntheti/>. [03/05/2019].

Soto, Maria Luisa; Moure, Andrés; Dominguez, Herminia; Parajó, Juan Carlos. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering* 105 (2011) 1–27.

Soto, María Luisa; Moure, Andrés; Domínguez, Herminia; Parajó, Juan Carlos. (2017). Batch and fixed bed column studies on phenolic adsorption from wine vinasses by polymeric resins. *Journal of Food Engineering* 209, 52-60.

Srivastava, V.C.; Prasad, B.; Mishra, I.M.; Mall, I.D.; Swamy, M.M. (2008). Prediction of Breakthrough Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1603-1613.



Stalikas, C. D. (2007). Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *Journal of Separation Science*, 30(18), 3268–3295.

Taty-Costodes, V. Christian; Fauduet, Henri; Porte, Catherine; Ho, Yuh-Shan. (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials B123*, 135-144.

Terrasan, C. R. F., Temer, B., Duarte, M. C. T., & Carmona, E. C. (2010). Production of xylanolytic enzymes by *Penicillium janczewskii*. *Bioresource Technology*, 101(11), 4139–4143.

Thring, T.S., Hili, P., Naughton, D.P., 2009. Anti-collagenase, anti-elastase and anti-oxidant activities of extracts from 21 plants. *BMC Complementary and Alternative Medicine* 9, 27.

Tsubaki, S., Sakamoto, M., & Azuma, J. I. (2010). Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from tea residues under autohydrolytic conditions. *Food Chemistry*.

Uğür, M., Gurses, A., Yalcin, M., Dogar, C., 2005. Removal of phenolic and lignin compounds from bleached kraft mill effluent by fly ash and sepiolite. *Adsorption* 11, 87–97.

Vasco, Alexander P.; Betancur, Mariluz V. (2014). Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. *Revista Investigaciones Aplicadas*, ISSN 2011-0413, PP. 131-139.

Vichapong, J., Sookserm, M., Srijesdaruk, V., Swatsitang, P., & Srijaranai, S. (2010). High performance liquid chromatographic analysis of phenolic compounds and their antioxidant activities in rice varieties. *LWT - Food Science and Technology*, 43(9), 1325– 1330.

Vinha, Ana F.; Rodrigues, Francisca; Nunes, M. Antonia; P.P.Oliveira, M. Beatriz. Natural pigments and colorants in foods and beverages. (2018). *Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications*.

Wang, S. ., Peng, Y., 2009. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem Eng. J.* 156, 11–24.

Wang, X. J., Qi, J. C., Wang, X., & Cao, L. P. (2013). Extraction of polyphenols from barley (*Hordeum vulgare* L.) grain using ultrasound-assisted extraction technology. [Article]. *Asian Journal of Chemistry*, 25(3), 1324–1330.

Weber, W.J.; Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption carbon from solutions. *Journal Sanitary Engineering Division Proceedings. American Society of Civil Engineers*, 89, 31-60.



Wijngaard, H., Hossain, M. B., Rai, D. K., & Brunton, N. (2012). Techniques to extract bioactive compounds from food by-products of plant origin. *Food Research International*, 46(2), 505–513.

Xiros, C., & Christakopoulos, P. (2009). Enhanced ethanol production from brewer's spent grain by a *Fusarium oxysporum* consolidated system. *Biotechnology for Biofuels*, 2(4), 1–12.

Yang RT. *Adsorbents: fundamentals and applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2003.

Yoon, S.Y., Choi, W.J., Park, J.M., Yang, J.W., 1997. Selective adsorption of flavonoid compounds from the leaf extract of *Ginkgo biloba* L.. *Biotechnol. Tech.* 11, 553– 556.

Zagklis, D.P.; Vavouraki, A.I.; Kornaros, M.E., Paraskeva, C.A. (2015). Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. *J. Hazard. Mater.* 285, 69-76.

Zagklis, Dimitris P.; Paraskeva, Christakis, A. (2015). Purification of grape marc phenolic compounds through solvent extraction, membrane filtration and resin adsorption/desorption. *Separation and Purification Technology*, 156, 328-335.

Zillich, O.V., Schweiggert-Weisz, U., Eisner, P., Kersch, M., 2015. Polyphenols as active ingredients for cosmetic products. *International Journal of Cosmetic Science* 37, 455–464.





ANEXOS





ANEXO I: HOJAS DE ESPECIFICACIÓN DE LAS RESINAS





AMBERLITE™ FPX66

Food Grade Adsorbent Resin

Introduction

AMBERLITE FPX66 is a macroreticular, non-functionalised adsorbent resin designed for the juice processing market where local regulations allow for such use.

AMBERLITE FPX66 can also be used for a wide variety of food processing applications to both recover high value materials and to purify and decolourise food and food additive streams.

AMBERLITE FPX66 has excellent physical resistance and thermal stability making it ideal for use in column based systems over a large number of process cycles.

Properties

Physical form	White beads
Matrix	Macroreticular aromatic Polymer
Moisture holding capacity	60 to 68 %
Shipping weight	680 g/L
Specific gravity	1.015 to 1.025
Particle size	
Uniformity coefficient ⁽¹⁾	≤ 2.0
Harmonic mean size ⁽¹⁾	0.600 - 0.750 mm
Fine content ⁽¹⁾	< 0.300 mm : 3.0 % max
Coarse beads ⁽¹⁾	> 1.180 mm : 5.0 % max
Surface area ⁽²⁾	≥ 700 m ² /g
Porosity ⁽²⁾	≥ 1.4 cc/g
DVB content ⁽¹⁾	< 50 ppb

(1) Contractual values

(2) Values based on statistical control

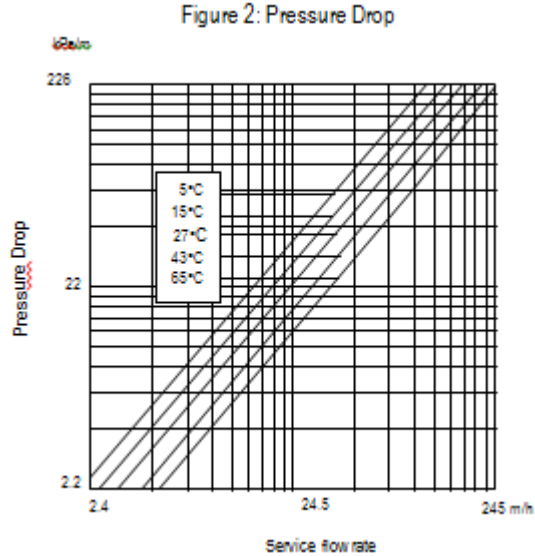
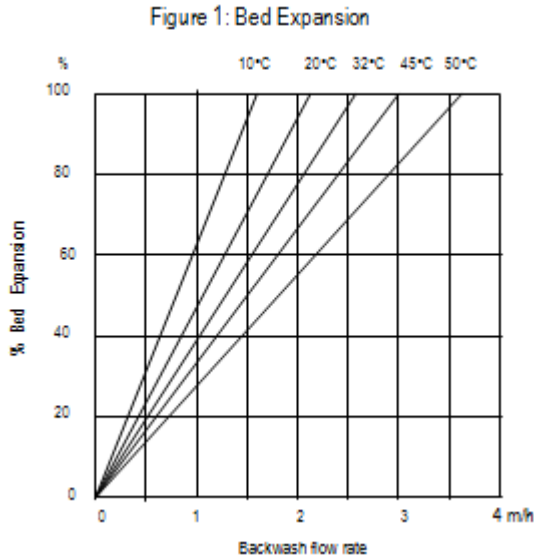
Suggested Operating Conditions

pH range	0 - 14
Maximum operating temperature	150°C
Minimum bed depth	700 mm
Flow rate	
Loading step usually	2 to 16 BV*/h
Washing step	2 to 8 BV/h
Regeneration step	2 to 4 %
Rinse step	40 to 100 g/L _R
Regenerants	Methanol or other water miscible organic solvents (ethanol, acetone, isopropanol, etc.) Dilute bases and/or dilute acids Hot water or steam for volatile materials

Hydraulic Characteristics

Figure 1 shows the bed expansion of AMBERLITE FPX66 as a function of backwash flow rate and water temperature.

Figure 2 shows the pressure drop data for AMBERLITE FPX66 as a function of service flow rate. Pressure drop data are valid at the start of the service run with a clear water and a correctly classified bed.



For more information about DOW™ resins, call the Dow Water & Process Solutions business:

North America: 1-800-447-4369
 Latin America: (+55) 11-5188-9222
 Europe: +800-3-694-6367
 Italy: +800-783-825
 South Africa: +0800 99 5078
 Pacific: +8007776 7776
 China: +400 889-0789

<http://www.dowwaterandprocess.com>

Notice: No freedom from infringement of any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. The product shown in this literature may not be available for sale and/or available in all geographies where Dow is represented. The claims made may not have been approved for use in all countries. Dow assumes no obligation or liability for the information in this document. References to "Dow" or the "Company" mean the Dow legal entity selling the products to Customer unless otherwise expressly noted. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.



Product Data Sheet

SEPABEADS™ SP700

SEPABEADS™ SP700 is highly porous styrenic adsorbents. It has highest surface area in SEPABEADS™ series and a narrower pore size distribution than DIAION™ HP20. It can be used for various application.

SEPABEADS™ SP700 is characterized by:

- >> Higher surface area and unique pore size distribution
- >> High chemical and physical stability
- >> Excellent pressure/flow characteristics
- >> Excellent batch-to-batch reproducibly
- >> Wide application

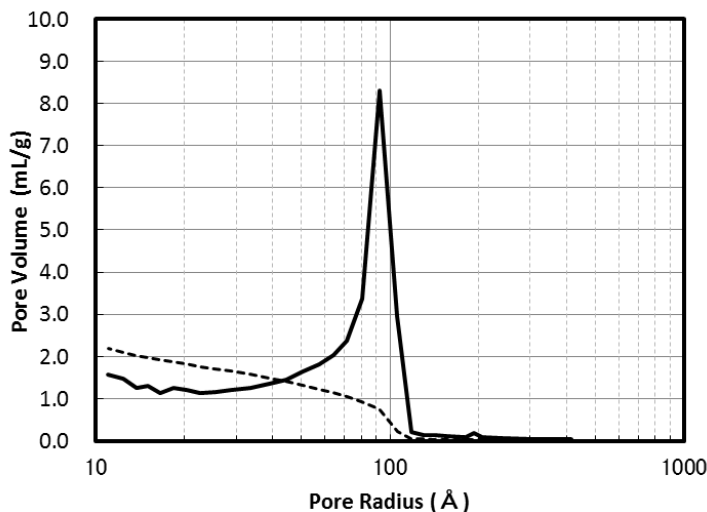
Physical and chemical properties

Grade Name	DIAION™ SP700	
Bead form	Spherical, porous	
Matrix	Poly divinylbenzene / ethylvinylbenzene	
Chemical Structure	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{---CH---CH}_2\text{---} \end{array}$	
Whole Bead Count	-	95 min.
Shipping Density*	g/L	690
Water content	%	60 - 70
Particle Size Distribution thr. 250 μm	%	5 max.
Effective size	mm	0.25 min.
Uniformity Coefficient	-	1.6 max.
Particle Density*	g/mL	1.02
Specific Surface Area	m ² /g	1100 min.
Pore Volume*	mL/g	2.2
Pore Radius*	Å	90

Note : properties with a mark "*" are referential data.

Swelling ratio in various solvents

Methanol	1.04
Ethanol	1.05
2-Propanol	1.07
Acetone	1.07
Toluene	1.05
Acetonitrile	1.05
Water	1.00

Pore size distribution**Fig. 1 Pore size distribution of SP700****Recommended Operating Conditions**

Maximum Operating Temperature	°C	130
Operating pH Range		0 - 14
Minimum Bed Depth	mm	800
Flow rate	BV/h	Loading 0.5 - 5
	BV/h	Displacement 0.5 - 2
	BV/h	Regeneration 0.5 - 2
	BV/h	Rince 1 - 5

Regenerant

Organic solvents for hydrophobic compounds

Bases for acidic compounds

Acids for basic compounds

Buffer solution for pH sensitive compounds

Water for an ionic solution

Hot steam for volatile compounds

Hydraulic Characteristics

The approximate pressure drop at various temperatures and flow rates for each meter of bed depth of SEPABEADS™ SP700 resin in normal down flow operation is shown in the graph below.

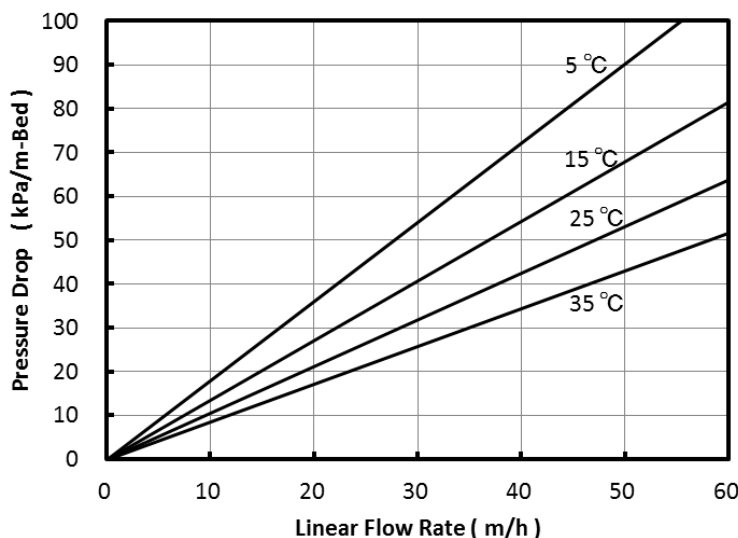


Fig. 2 Pressure Drop of SP700

FDA status

SEPABEADS™ SP700 may be used to process food and beverage products and isolate specialized food additives as intended and such used may be said to fully comply with the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act.

Applications

- Purification of juices
- Removal of naringin and other bittering agents
- Purification of small peptides, oligonucleotides and proteins
- Adsorption of vitamins, antibiotics, enzymes, steroids and other substance from fermentation solutions
- Decolorization and purification of various chemicals

Notice

This information are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. The application, use and processing of our products are beyond our control and therefore your own responsibility.





AMBERLITE™ XAD™16HP N

Polymeric Adsorbent

Introduction

AMBERLITE XAD16HP N is a polymeric adsorbent available in the form of white insoluble beads, supplied in the fully hydrated form. This resin has been prepared to meet high purity specifications. It is a non ionic, hydrophobic, cross-linked polystyrene copolymer, characterised by its unique macro reticular porosity, controlled pore size distribution and high surface area. AMBERLITE XAD16HP N has excellent physical resistance and thermal stability. In addition, it has a low swelling between solvent and aqueous media and can be used in column or batch operations.

Properties

Matrix	Macroporous cross-linked polymer
Physical form	White beads
Moisture holding capacity	62 to 70 %
Shipping weight	675 g/L
Specific gravity	1.015 to 1.025
Particle Size	
Harmonic mean size	0.600 - 0.750 mm
Uniformity coefficient	≤ 2.0
Fines content	< 0.300 mm : 3.0 % max
Coarse beads	> 1.18 mm : 5.0 % max.
Surface area	≥ 800 m ² /g
Porosity	≥ 0.6 ml/ml

Suggested Operating Conditions

Maximum operating temperature	150°C
Minimum bed depth	700 mm
Flow rate	5 to 40 BV*/h
Loading step usually	2 to 16 BV*/h
Washing step	1 to 2 BV/h
Regeneration step	1 to 2 BV/h
Rinse step	2 to 16 BV/h
Regenerants	Methanol or other water miscible organic solvents (ethanol, acetone, Isopropanol, etc.) Dilute bases for weakly acidic compounds Dilute acids for weakly basic compounds Water where adsorption is from an ionic solution Hot water or steam for volatile materials
Backwash	Backwashing with water at 1 m/h and 15°C will produce a bed expansion of 70 %.

* BV (Bed Volume) = 1 m³ solution per m³ resin

Food processing

AMBERLITE XAD16HP N meets the requirements of FDA 21 CFR 173.65 for removal of organic substances from aqueous foods except carbonated beverages. It can therefore be used for fruit juice decolorization and debittering and for the recovery of anthocyanins, where the FDA regulation is applicable.



As governmental regulations concerning the use of resins for food processing applications may vary from country to country, it is recommended that potential users contact Rohm and Haas in order to assess the best choice of resin and optimum operating conditions.

In general, AMBERLITE XAD16HP N is ready to use after a simple regeneration followed by a rinse with 20 bed volumes of potable water.

Other applications

In general AMBERLITE XAD16HP N is used for the adsorption of water soluble organic substances but it is not limited to this area.

AMBERLITE XAD16HP N is particularly useful in the separation and purification of antibiotics, vitamins, steroids, amino acids, enzymes, polypeptides, etc. in the pharmaceutical and organic chemical industries

For more information about DOW™ resins, call the Dow Water & Process Solutions business:

North America: 1-800-447-4369
Latin America: (+55) 11-5188-9222
Europe: +800-3-694-6367
Italy: +800-783-825
South Africa: +0800 99 5078
Pacific: +8007776 7776
China: +400 889-0789

<http://www.dowwaterandprocess.com>

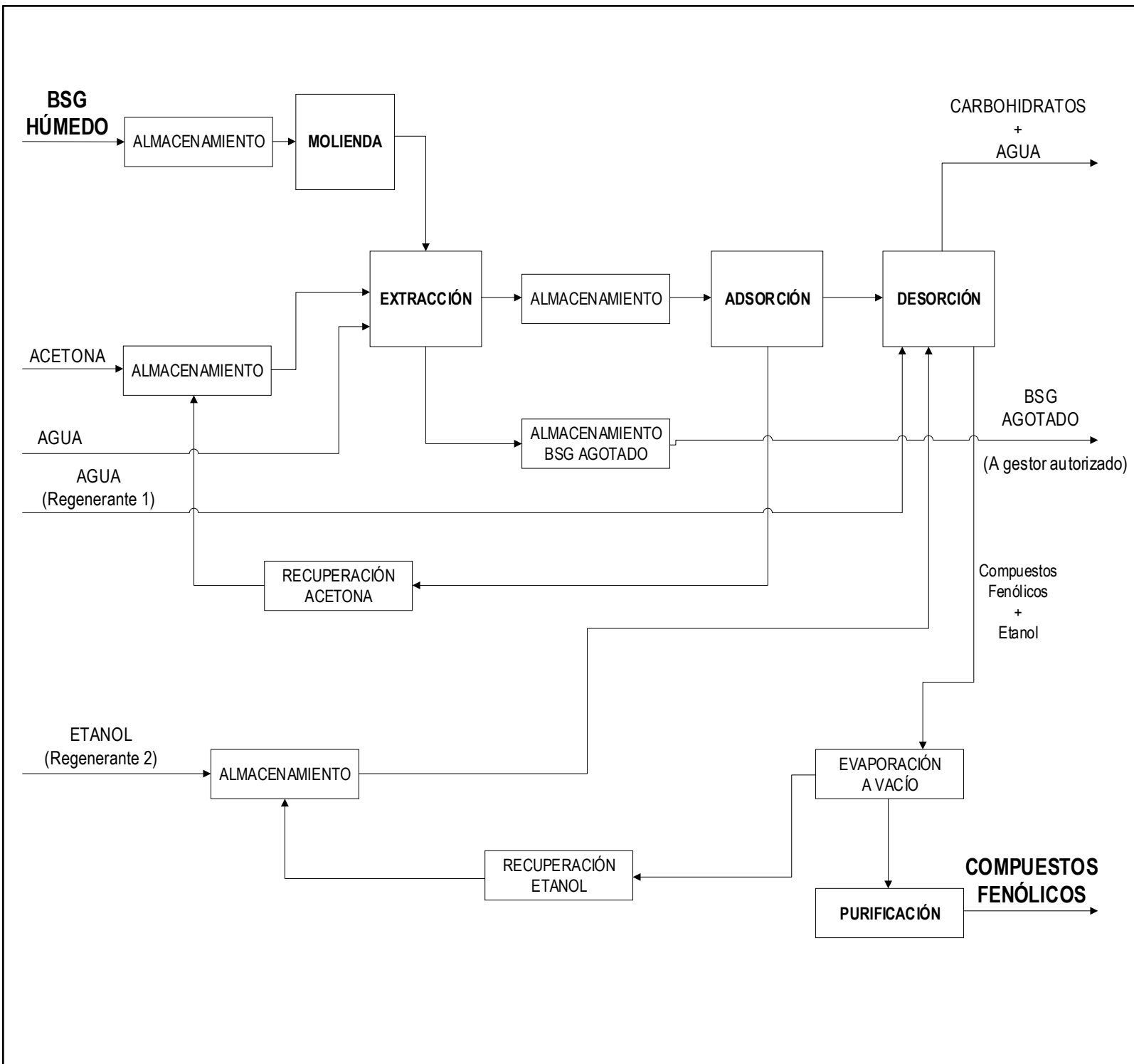
Notice: No freedom from infringement of any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. The product shown in this literature may not be available for sale and/or available in all geographies where Dow is represented. The claims made may not have been approved for use in all countries. Dow assumes no obligation or liability for the information in this document. References to "Dow" or the "Company" mean the Dow legal entity selling the products to Customer unless otherwise expressly noted. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.





ANEXO II: DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO





NOTAS				
REV.	POR	DESCRIPCIÓN	FECHA	REVISADO POR
02				
01				
00	LNS		05/07/19	
TÍTULO DEL PLANO				
PLANTA PILOTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS A PARTIR DE BAGAZO DE CERVZA				
CÓDIGO DEL PLANO				
A3_PBD_100_REV_00				
DESCRIPCIÓN			ESCALA	
DIAGRAMA DE BLOQUES			SIN ESCALA	
			PÁGINA	Nº PLANO
			1/1	00





ANEXO III: BALANCE ECONÓMICO PARA RENTABILIDAD DE LA PLANTA



Descripción (Miles €)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Costes totales de inversión	-10,35	-59,13	-88,69								
Capital circulante			-7,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fondos invertidos	-10,35	-59,13	-96,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ventas			171,00	171,00	171,00	171,00	171,00	171,00	171,00	171,00	171,00
Costes			-176,69	-176,69	-176,69	-176,69	-176,69	-176,69	-176,69	-176,69	-176,69
Margen bruto			-5,69	-5,69	-5,69	-5,69	-5,69	-5,69	-5,69	-5,69	-5,69
Amortización			-14,78	-14,78	-14,78	-14,78	-14,78	-14,78	-14,78	-14,78	-14,78
Subvenciones			44,35	44,35	44,35	44,35	44,35	44,35	44,35	44,35	44,35
Beneficios antes de impuestos			23,87	23,87	23,87	23,87	23,87	23,87	23,87	23,87	23,87
Impuestos			4,77	4,77	4,77	4,77	4,77	4,77	4,77	4,77	4,77
Beneficios después de impuestos			28,65	28,65	28,65	28,65	28,65	28,65	28,65	28,65	28,65
Fondos generados por las operaciones	-10,35	-59,13	-67,43	28,65	28,65	28,65	28,65	28,65	28,65	28,65	28,65
Flujo de caja acumulado	-10,35	-69,48	-136,91	-108,26	-79,61	-50,96	-22,31	6,34	34,99	63,63	92,28

Balances de flujo de caja acumulado con un precio de venta de los compuestos fenólicos de 1500 € y una subvención anual del 30% sobre el TIC.

