



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

**OPTIMIZACIÓN DE ESTRATEGIAS DE
FRACCIONAMIENTO DE MATERIAL
LIGNOCELULÓSICO CON TECNOLOGÍAS DE
BAJO CONSUMO ENERGÉTICO.**

Autor:

de la Piedra Colinas, Mario

Tutor(es):

García Cubero, María Teresa

Ingeniería Química y Tecnología del
Medio Ambiente/Ingeniería Química

López Linares, Juan Carlos

Ingeniería Química y Tecnología del
Medio Ambiente/Tecnologías del
Medio Ambiente

Valladolid, Noviembre 2019

RESUMEN

Este TFG tiene como objetivo establecer las condiciones de fraccionamiento de la materia lignocelulósica mediante tecnología de microondas para su posterior conversión en bioproductos y biocombustibles en el marco de una biorrefinería.

Para alcanzar este objetivo, se ha realizado en primer lugar un análisis de las diferentes alternativas de pretratamiento existentes, estableciendo ventajas e inconvenientes de cada una de ellas y, seleccionando finalmente la tecnología de microondas por su menor consumo energético y de reactivos. Posteriormente, se ha abordado el dimensionamiento de un reactor continuo de pretratamiento mediante microondas, así como la selección de un microondas industrial para realizar dicho pretratamiento de la materia prima seleccionada, bagazo de cerveza.

El dimensionado se ha llevado a cabo teniendo en cuenta la influencia de las principales variables de operación como tipo y concentración de catalizador, tiempo de reacción y temperatura, en el proceso de modificación de la estructura lignocelulósica y liberación de azúcares fermentables tras la etapa posterior de sacarificación enzimática del sólido resultante.

Finalmente se ha realizado una evaluación económica preliminar del pretratamiento seleccionado

PALABRAS CLAVE

- Biomasa lignocelulósica
- Biorrefinería
- Fraccionamiento
- Pretratamiento
- Microondas

ABSTRACT

This Project hoped to establish the fractionation conditions of the lignocellulosic biomass using microwave technology for its subsequent transformation into bioproducts and biofuels within the framework of a refinery.

In order to achieve this objective, first, an analysis of the different existing pretreatment technologies has been carried out establishing the advantages and disadvantages of each one and, finally selecting microwave technology due to its lower energy consumption and reagents. Subsequently, the scale-up of a continuous microwave pretreatment reactor has been developed, as well as the selection of an industrial microwave to perform the microwave pretreatment of the selected raw material, brewer's spent grain. The scale-up has been carried out taking into account the influence of the main operating variables such as catalyst type and concentration, reaction time and temperature in the process of modifying the lignocellulosic structure and releasing fermentable sugars after the subsequent stage of enzymatic saccharification of the resulting solid.

Finally, a preliminary economic evaluation of the selected pretreatment has been carried out.

KEYWORDS

- Lignocellulosic biomass
- Biorefinery
- Fractionation
- Pretreatment
- Microwaves

1	INTRODUCCION	1
1.1	Marco económico y energético actual.....	1
1.1.1	Eficiencia Energética.....	2
1.1.2	Despliegue de las energías renovables.....	2
1.1.3	Movilidad limpia, segura y conectada	3
1.1.4	Industria competitiva y economía circular	3
1.1.5	Infraestructura e interconexiones.....	4
1.1.6	Bioeconomía y sumideros naturales de carbono	4
1.1.7	Abordar las emisiones restantes con la captura y almacenamiento de carbono.....	5
1.2	Biomasa y Biorrefinerías.....	6
1.3	Biomasa Lignocelulósica	9
1.3.1	Descripción	9
1.3.2	Estructura de la biomasa lignocelulósica.....	10
1.3.2.1	Componentes estructurales.....	11
1.4.2.1.1.	Celulosa	11
1.4.2.1.2.	Hemicelulosa	13
1.3.2.1.1	Lignina	14
1.3.2.2	Componentes no estructurales o secundarios.....	15
1.4	Bagazo de cerveza (BSG).....	16
1.4.1	Producción de Bagazo de Cerveza.....	16
1.4.2	Composición del Bagazo de cerveza	17
1.4.3	Aplicaciones.....	19
1.5	Fraccionamiento de biomasa lignocelulósica	20

1.6	Pretratamiento de materia lignocelulósica	21
1.6.1	Tipos de pretratamientos de materia lignocelulósica	22
1.6.1.1	Tratamientos mecánicos.....	23
1.6.1.1.1	Fragmentación mecánica.....	23
1.6.1.2	Tratamientos físico-químicos	23
1.6.1.2.1	Pirólisis	24
1.6.1.2.2	Explosión de Vapor	24
1.6.1.2.3	Explosión de Fibra de Amoniaco (AFEX).....	25
1.6.1.2.4	Explosión con CO2	25
1.6.1.2.5	Ozonolisis (OZ)	25
1.6.1.2.6	Hidrólisis Térmica	26
1.6.1.2.7	Hidrólisis Ácida.....	27
1.6.1.2.8	Hidrólisis Alcalina.....	27
1.6.1.2.9	Organosolv	28
1.6.1.3	Tratamientos biológicos	29
2	OBJETIVOS DE ESTE TFG	33
3	SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS PARA EL PRETATRAMIENTO DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA.....	37
4	DIMENSIONAMIENTO DEL MICROONDAS PARA EL TRATAMIENTO DE MATERIA LIGNOCELULÓSICA.....	45
4.1	Fundamento teórico de la radiación de microondas.....	45
4.2	Fenómeno de calentamiento	46
4.3	Propiedades dieléctricas de los materiales	47
4.4	Monitorización de Temperatura y Presión en los microondas.....	49
4.5	Elementos Pasivos de Calentamiento (PHE).....	51
4.6	El reactor de microondas.....	52
4.7	Diseño y selección de la cavidad	52
4.7.1	Multimodales, monomodales y estructuras radiantes.....	53
4.7.1.1	Multimodales	53

4.7.1.2	Monomodales	54
4.7.1.3	Estructuras radiantes-hornos	55
4.7.2	Reactores o fuentes de microondas.....	55
4.8	Dimensionamiento del pretratamiento con microondas	56
4.8.1	Datos de partida.....	56
4.8.2	Dimensionado del volumen del reactor.....	57
4.8.3	Potencia de calentamiento.....	58
4.8.4	Selección de parámetros y equipos.....	61
5	ANÁLISIS ECONÓMICO	69
6	RAZONAMIENTOS Y CONCLUSIÓN	77
7	BIBLIOGRAFÍA.....	81
	ANEJOS	90

1 INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCION

1.1 Marco económico y energético actual

Los combustibles fósiles han sido una gran fuente de energía para el desarrollo de la sociedad. A medida que estos se agotan, el desarrollo energético sostenible, se hace cada vez más importante.

Este esquema sustentable estaría basado en el aprovechamiento de distintas fuentes de energía y entre ellas destacan, las energías renovables (B.H. Shanks, 2010).

El desarrollo sostenible puede definirse como: «satisfacer las necesidades del presente sin poner en peligro la capacidad de las generaciones futuras para atender sus propias necesidades» (Brundtland Report, 1987).

Es por ello, por lo que debe limitarse el consumo de los recursos naturales manteniéndolo dentro de la capacidad de suministro, así como disminuir la contaminación y suministrar cantidades suficientes de los productos que se necesitan (Ghatak, 2011).

Por otra parte, el cambio climático es un desafío que debemos afrontar como consecuencia de las emisiones de gases de efecto invernadero, exigiéndonos la búsqueda de soluciones eficientes y globales.

Las últimas dos décadas han sido testigos de 18 de los años más cálidos registrados y de un aumento en la frecuencia e intensidad de los eventos climáticos extremos. Por ejemplo, en Europa se han producido olas de calor extremas, graves sequías, inundaciones y temperaturas 5°C más altas de lo normal en el círculo polar ártico en el verano de 2018, lo que implica una pérdida de hielo marino en el Ártico e impactos negativos en la biodiversidad nórdica. Estas situaciones extremas están ocasionando una devastación masiva del planeta y pérdida de vidas, así como de grandes daños económicos.

El planeta se está calentando a una razón de 0,2°C cada década, (informe del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (GIECC),2018). Las temperaturas globales han aumentado 1°C y podrían aumentar hasta los 2°C en 2060. Para que el mundo pueda evitar alguno de los peores efectos del clima y catástrofes climatológicas extremas, es necesaria la toma de una serie de medidas contra el cambio climático.

Con el fin de hacer frente a un crecimiento en la población mundial, el rápido agotamiento de los recursos y el cambio climático, se hace necesario en Europa un cambio radical en producción, consumo, procesamiento, almacenamiento, reciclaje y disposición de recursos biológicos.

La UE está ahora en proceso de alcanzar sus objetivos para 2020 y ha finalizado el marco normativo y objetivos que son una reducción mayor de emisiones y la transición hacia una energía limpia para 2030. La combinación de estas políticas permitirá a la UE cumplir el acuerdo de París de reducir en un 40% las emisiones para 2030 con respecto a 1990. No obstante, es preciso realizar más, de modo que se ha establecido un plan para conseguir una economía climáticamente neutra para 2050 (Seamos climáticamente neutros Comisión Europea, 2018).

El camino hacia una economía de cero emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) de la UE podría resumirse en las siguientes estrategias:

1.1.1 Eficiencia Energética

La eficiencia energética desempeñará un papel fundamental en cuanto a la descarbonización de los procesos industriales reduciendo el consumo de energía. Las decisiones políticas como el diseño ecológico y el etiquetado energético aplicando los estándares de la UE en la electrónica y electrodomésticos han sido un impulso clave para la innovación y la eficiencia energética. Además, esto garantizará que los productores en el extranjero también mejoren sus eficiencias, para llegar a ser competitivos.

Actualmente el 40% de la energía consumida, está representado por los edificios residenciales y de servicio. La mayor parte de estos edificios serán necesario renovarlos, ya que se construyeron antes de los estándares de eficiencia energética, incluyendo energías renovables para calefacción, electricidad, automatismos inteligentes de gestión de edificios y mejoras de aislamiento.

1.1.2 Despliegue de las energías renovables

El cambio hacia una energía limpia, lleva implicado un sistema donde el suministro de energía este basado en energías renovables. La UE ha acordado un objetivo de 32% de energías renovables para 2030.

Más del 80% de la electricidad provendrá de energías renovables y la electricidad cubrirá la mitad de la energía demandada en la UE para 2050. Actualmente la UE cuenta con 6 de entre las 25 más grandes empresas de energías renovables. El cambio hacia un sistema de energía descentralizado, necesita de interconectividad, flexibilidad, inteligencia, almacenamiento de energía a gran escala y una respuesta adecuada a la demanda a través de una gestión mediante la digitalización. No obstante, se han de aplicar salvaguardias y seguridades frente a riesgos en ciberseguridad que son cada día mayores.

1.1.3 Movilidad limpia, segura y conectada

El transporte representa una cuarta parte de las emisiones de gases de efecto invernadero de la UE. La idea principal, son los vehículos de cero o bajas emisiones con sistemas de propulsión alternativos. La industria del automóvil está apostando y realizando grandes inversiones en esta tecnología como los vehículos eléctricos. De la misma forma, las tecnologías basadas en hidrógeno son una alternativa libre de carbono para vehículos pesados.

Del mismo modo, las infraestructuras también son una parte fundamental de esta transición y se están mejorando a través de la finalización de la RTE-T, Red Transeuropea de Transporte, para 2030.

Las inversiones se centrarán en modos de transporte menos contaminantes y a su vez promoviendo la sinergia entre distintas redes de transporte. Deben incluir funciones inteligentes como el ERTM (Sistema Europeo de Gestión del Tráfico Ferroviario), el cual permitirá que las conexiones de alta velocidad se conviertan en una alternativa real y competente al transporte aéreo entre alguno de los países de la UE.

1.1.4 Industria competitiva y economía circular

Para aumentar la competitividad de la industria europea, es necesario el uso eficiente de los recursos y la creación de una economía circular. El reciclaje y la recuperación de materias primas, así como la reutilización de residuos como materias primas, serán la base de esta economía circular.

Los nuevos materiales y las formas de utilizarlos también serán esenciales reemplazando a materiales que consuman una mayor energía. Una combinación de la electrificación y el uso del hidrógeno, la biomasa y el gas sintético pueden reducir en gran parte las emisiones relacionadas con la producción de productos industriales. La biomasa sostenible y el hidrógeno

renovable, pueden reemplazar a los combustibles fósiles como materia prima en algunos procesos industriales, como por ejemplo en la producción del acero o el cemento. La información sobre el carbono y las huellas ambientales de los productos, deben ser transparentes para que los consumidores estén plenamente informados y se realice una mayor demanda de productos respetuosos con el medio ambiente.

1.1.5 Infraestructura e interconexiones

Europa, necesita de una infraestructura inteligente que garantice la interconexión sectorial. Un sistema moderno que se apoyará en una infraestructura suficiente que abrirá paso hacia una sinergia entre sectores mediante la electrificación, comunicaciones y conducciones de transporte de hidrógeno donde sea necesario. Es por esto, por lo que Europa, se verá en un desarrollo acelerado de su infraestructura donde se necesitarán estaciones de carga y recarga de combustibles renovables que permitan servicios transfronterizos.

1.1.6 Bioeconomía y sumideros naturales de carbono

Europa se enfrenta a un crecimiento en la población del 30% según Naciones Unidas para 2050 aumentando hasta los 9800 millones. A su vez, a los efectos del cambio climático en nuestro ecosistema y la degradación de la tierra, de modo que los sectores agrario y forestal, deberán proporcionar a la economía, una cantidad suficiente de alimentos, piensos y fibra producidos de forma sostenible.

La biomasa jugará un papel relevante en la creación de una economía de cero emisiones, ya que puede sustituir a los materiales basados en carbono. Puede transformarse en biocombustibles y biogás siendo posible ser transportados por redes de gas al igual que el gas natural.

La producción de la biomasa debe provenir de fuentes fuertemente sostenibles, para garantizar la capacidad de absorción de CO₂ de los bosques. La repoblación forestal y la restauración de los terrenos degradados serán factores clave para aumentar el sumidero natural de absorción de CO₂.

La transición basada en la biomasa está limitada en cuanto a la restringida disponibilidad del terreno, por lo que se debe garantizar que los terrenos y los recursos naturales se utilicen de manera eficiente y sostenible.

La estrategia se puede resumir en tres claros objetivos:

- Ampliación y fortalecimiento de los sectores con base biológica estableciendo una plataforma de inversión de 100 millones de euros para eliminar riesgos de inversiones privadas que facilitará el desarrollo de nuevas biorrefinerías sostenibles por toda Europa.
- Despliegue rápido de las bioeconomías en toda Europa asegurando el despliegue y desarrollo en áreas rurales, costeras y urbanas dando un apoyo a nivel regional y nacional.
- Proteger el ecosistema y entender las limitaciones ecológicas de la bioeconomía manteniendo un sistema de supervisión garantizando un progreso hacía una bioeconomía sostenible y circular.

1.1.7 Abordar las emisiones restantes con la captura y almacenamiento de carbono

Inicialmente, se consideraba una principal opción de descarbonización, pero hoy en día, debido a la baja aceptación social y la caída de los costes de las energías renovables está perdiendo auge. Por otra parte, sigue siendo necesaria para eliminar ciertas emisiones que son difíciles de eliminar.

Es por ello por lo que la estrategia europea tiene como uno de los elementos clave una bioeconomía para conseguir un crecimiento inteligente y verde en Europa.

Avances en la bioeconomía, permitirán mejorar el tratamiento de los recursos renovables y la conversión de estos mismos en químicos y biocombustibles (European comisión, 2012).

De esta manera, se conseguirá cambiar el modelo mundial actual de producción y consumo, el cual no resulta sostenible al basarse en el empleo masivo de materias primas fósiles (Rivas Siota,2014).

La transformación de los residuos en recursos o reutilizarlos como otros productos es la base de una industria y economía circular.

1.2 Biomasa y Biorrefinerías

Ante el modelo mundial actual de producción y consumo basado en combustibles fósiles y no sostenible, es necesario buscar otras alternativas sostenibles y ecológicas.

Entre las fuentes alternativas, la biomasa es una opción muy interesante, porque es una fuente renovable y con un balance neto de emisiones de CO₂ casi neutro. De este modo, se ha incrementado el uso de la biomasa, sobretodo la biomasa obtenida de residuos agrícolas de origen vegetal, para producir biocombustibles y químicos.

La Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), utiliza la definición de la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 para catalogar la “biomasa” como “todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización”. En otras palabras, el término biomasa se refiere a toda la materia orgánica proveniente de árboles, plantas y desechos de animales que pueda transformarse en otros productos o energía.

La biomasa tiene un balance neto neutro de CO₂ debido a que el carbono que utilizan la vida vegetal, es absorbido de la atmósfera en forma de dióxido de carbono utilizando la energía solar. Cuando esta biomasa se descompone, el carbono se devuelve a la atmósfera en forma de dióxido de carbono (CO₂) o metano (CH₄). Esto es lo que se conoce como el ciclo de carbono descrito en la figura 1.

Las plantas pueden posteriormente ser comidas por animales y por tanto se convierte en biomasa animal. Sin embargo, la primera absorción se lleva a cabo por las plantas.

La biomasa es una excelente alternativa debido a que a partir de ella se puede producir una gran variedad de productos y a su vez, se adapta a todos los campos de utilización actual de los combustibles tradicionales. A su vez, si es utilizada como recurso energético, se reducen las emisiones de azufre, de contaminantes como C, HC y NO_x.

Las aplicaciones de la biomasa, están basadas en una única instalación, denominadas biorrefinerías en las que se aprovechan y reutilizan todas las fracciones y subproductos o residuos para producir otros productos en los que se incluyen energía (electricidad, calor), biocombustibles, químicos y biomateriales (Ragauskas,2006; Kamm, B. y Kamm, M. 2004).

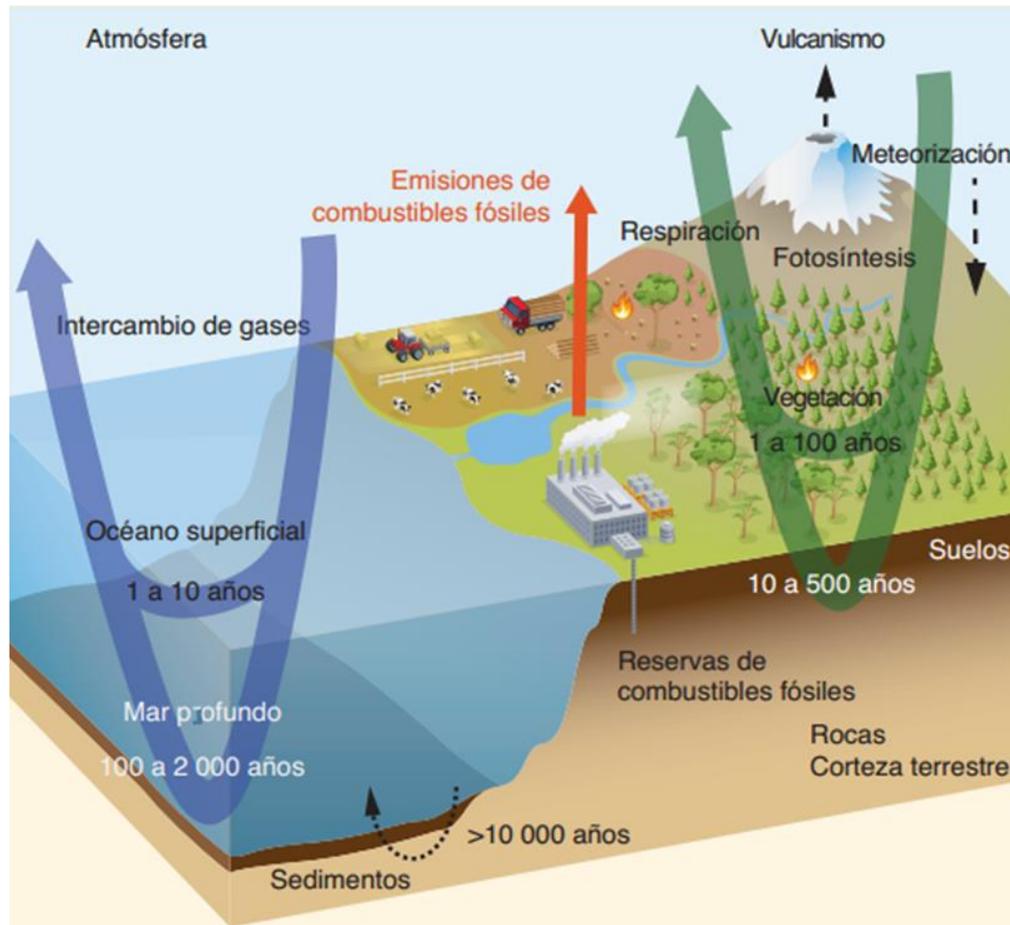


Figura 1: Esquema simplificado del ciclo del carbono global a través de los reservorios principales de (Fuente: IPCC cambio climático, 2013)

La definición de biorrefinería según el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) de USA es: Una biorrefinería es una instalación que facilita los procesos de conversión integral de la biomasa y equipos para producir combustibles, energía y productos químicos de valor añadido desde la biomasa.

Las biorrefinerías reciben este nombre debido a su analogía con las refinerías convencionales de petróleo en las que también se procesa una materia prima compleja y ambos casos dan lugar a múltiples combustibles y productos con un mayor valor añadido consiguiendo un máximo aprovechamiento de la materia prima (Regabulto, 2010).

Al integrar todos los procesos en una misma instalación, se aumenta la rentabilidad y se incrementa la flexibilidad ante posibles fluctuaciones del mercado y ante los cambios en las necesidades del consumidor. A su vez, los procesos tendrán una mayor eficiencia energética, ofreciendo al proceso una mayor sostenibilidad.

La elección de una biomasa como materia prima va a estar determinada por las características de actividades de la región en la que se produzca. La composición de ésta, determinará los procesos de transformación llevados a cabo en la biorrefinería de forma que las biorrefinerías no son instalaciones tipo. Sin embargo, se pueden definir tres grandes bloques de operaciones:

Etapas iniciales: La biomasa es compleja y con una morfología distinta en cada caso, por ello son necesarias unas operaciones de homogeneización y uniformización para facilitar las operaciones posteriores. Por ejemplo, prensado, triturado, molienda, etc.

Tecnologías de conversión: Existen varias plataformas, y en general pueden convivir entre ellas:

- Plataforma de azúcares y lignocelulosa

Es una ampliación de las plantas de bioetanol, pero con un sistema de producción más complejo con un mayor número de productos: Hidrólisis de polisacáridos a monosacáridos de cinco o seis átomos como xilosa o glucosa, conversión de glucosa a etanol, butanol o ácidos orgánicos por medio de la fermentación, obtención de furfural a través de la xilosa, etc.

- Plataforma Termoquímica

Se produce la descomposición de la biomasa debido a procesos termoquímicos y se transforma en biocombustibles. Este proceso se divide en tres bloques: Licuefacción, pirolisis y una gasificación.

- Plataforma de lípidos (aceites y grasas)

Se transforman aceites y grasas de plantas y animales en bioproductos. Las materias primas utilizadas en muchos casos compiten con su uso alimentario.

- Plataforma de proteínas

Se suelen utilizar fuentes vegetales ricas en proteínas como materia prima, entre las que destacan, soja, maíz, colza o gluten de trigo. Prácticamente, su producción es destinada a la industria alimentaria, aunque también se utilizan en áreas como la cosmética, farmacia y agroquímica. Se están investigando nuevas aplicaciones en síntesis de fibras y polímeros a partir de proteínas vegetales o poliaminoácidos (Börnke y Broer, 2010).

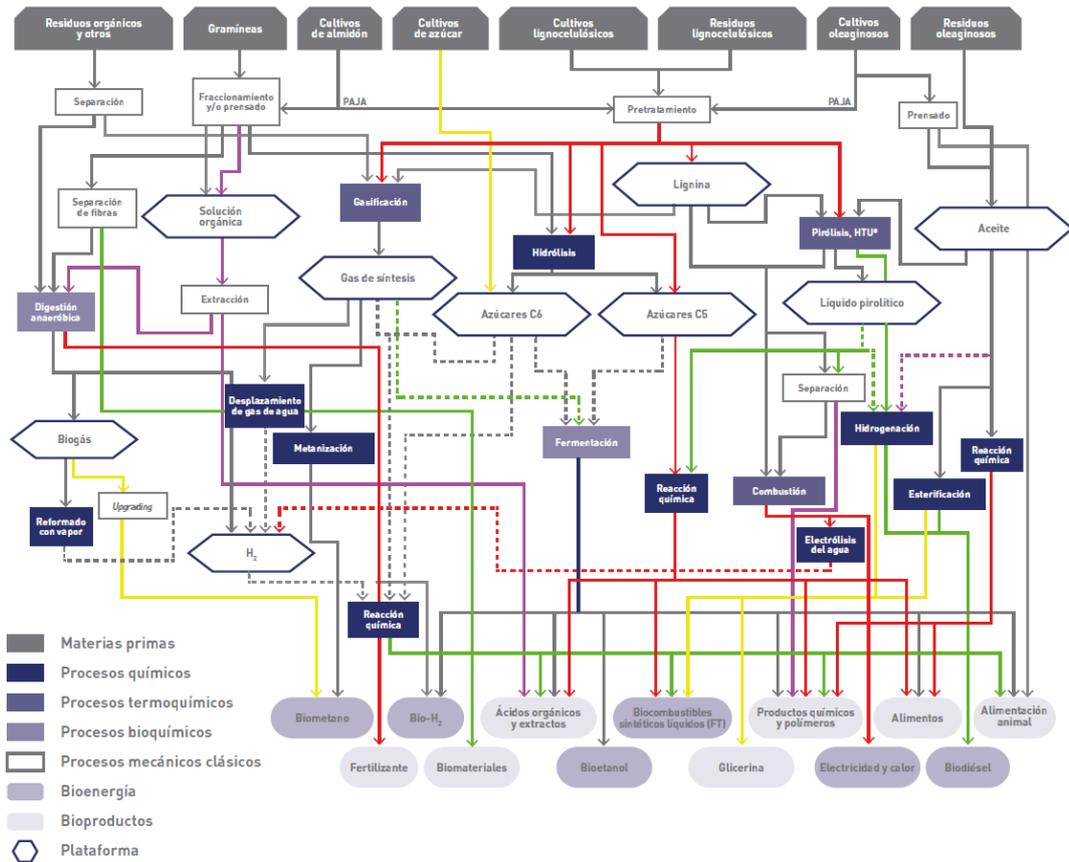


Figura 2: Esquema de clasificación de las biorrefinerías (Fuente: Manual sobre las Biorrefinerías en España, 2017)

1.3 Biomasa Lignocelulósica

1.3.1 Descripción

La biomasa lignocelulósica se refiere a la materia seca de origen vegetal. Este tipo de biomasa posee un carácter renovable y su abundancia y bajo coste, hacen de la materia lignocelulósica una sustancia con gran interés industrial.

La materia lignocelulósica es la materia renovable más abundante. Se estima que la cantidad de biomasa existente en la Tierra, es de $1.7 \cdot 10^{12}$ t/a (Wilkie, 1983; Liu, 2010), con una tasa de generación de entre 10^{11} y $1.2 \cdot 10^{12}$ toneladas por año (Babbar, 1978; Blanch y Wilke, 1983; Holtzapple, 1993; Thompson, 1995), en donde alrededor del 80% corresponde a materia lignocelulósica.

La biomasa lignocelulósica se puede clasificar según sus propiedades mecánicas, físicas y su composición química:

- **Maderas de resinosas o coníferas**, también conocidas como maderas blandas o softwoods, incluyen las especies pertenecientes a las coniferales y comprenden la mayor parte de los gimnospermas. Por ejemplo, las distintas especies de pino, abeto y cedro.

- **Maderas de frondosas**, también conocidas como maderas duras o hardwoods, incluyen a las especies leñosas dentro de los angiospermas. Por ejemplo, las especies de madera frondosa como Eucalyptus, Populus o Betula, etc.

- **Materiales agrícolas y residuos agroindustriales**, que constituyen principalmente restos de cosechas de naturaleza herbácea, pajas, arbustos y restos de podas. Es importante destacar a los DDGs (Dried Distilled Grains) o granos secos de destilería con solubles, que son un componente de gran valor para alimentos siendo a su vez un gran coproducto para la producción de etanol. Por ejemplo, pertenecen a esta categoría de subproductos como el bagazo de cerveza, maíz o arroz.

1.3.2 Estructura de la biomasa lignocelulósica

La materia lignocelulósica contiene como promedio 49% de carbono, 44% de oxígeno, 6% de hidrógeno y cantidades menores de nitrógeno y elementos inorgánicos (como sodio, potasio, calcio, magnesio y sílice).

Está compuesta por tejidos vegetales, cuyas células presentan en la pared celular un entramado de microfibrillas de celulosa formando capas recubiertas de hemicelulosa y sobre las que se adhiere la lignina (Figura 3).

Si analizamos los componentes de la materia lignocelulósica, se clasifican en dos grupos:

Componentes estructurales: Está formada por tres tipos de polímeros estructurales, la celulosa, hemicelulosa y lignina. La hemicelulosa sirve de unión entre las fibras de celulosa y la lignina dotando al conjunto de rigidez. En su conjunto constituyen entre un 80 y un 90% del peso de la materia lignocelulósica. Toda la materia lignocelulósica, tiene en común la presencia de una estructura en la que los componentes fundamentales (celulosa, hemicelulosas y lignina) se han formado por procesos fotosintéticos.

Componentes no estructurales o secundarios: Están generalmente presentes en una menor fracción. Se incluyen agua, cenizas y otros.

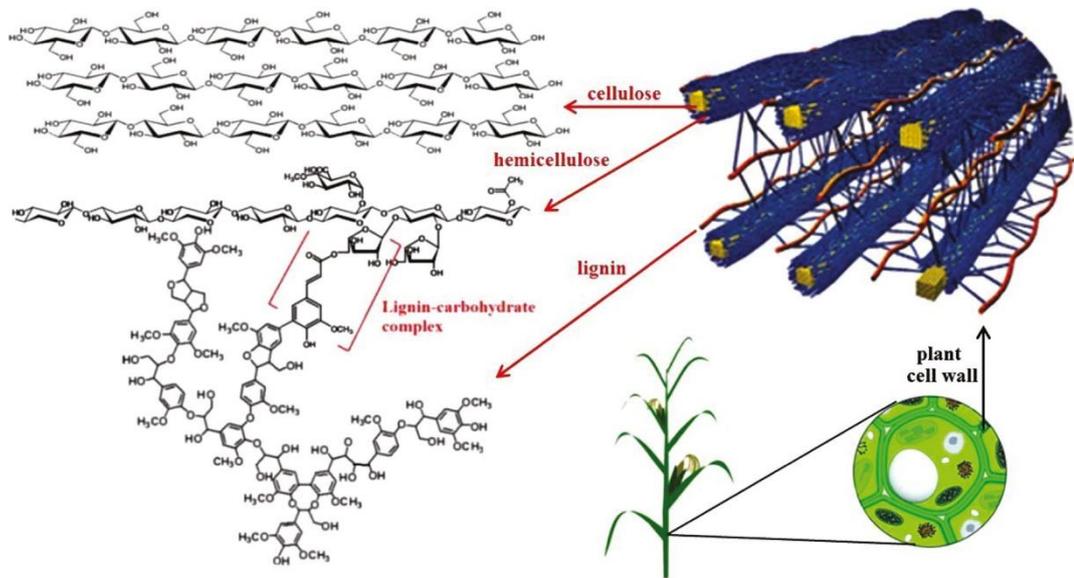


Figura 3 Estructura materia lignocelulósica (Fuente: Volynets, 2017)

1.3.2.1 Componentes estructurales

Los componentes estructurales, constituyen la pared celular de la materia lignocelulósica. Es la parte más importante y aportar rigidez, protección y firmeza. Estos componentes se encuentran enlazados mediante interacciones físicas y químicas (Carpita y Gibeaut, 1993).

Dentro de estos componentes se pueden distinguir dos tipos: lignina y polisacáridos entre los que se encuentran la celulosa y la hemicelulosa.

1.4.2.1.1. Celulosa

La celulosa es el polímero orgánico más abundante del mundo representando alrededor de $1,5 \cdot 10^{12}$ t/a de biomasa siendo el componente principal de las paredes células vegetales (Klemm y col., 2005). Es un polímero lineal de elevado peso molecular con un gran grado de polimerización. A mayor grado de polimerización, más difícil es de hidrolizar la celulosa. Este grado de polimerización cuantifica las unidades de glucosa (β -D-glucopiranosas) unidas entre sí mediante un enlace glucosídico entre el carbono 1 y 4. Puede variar entre 200 y hasta 10.000 unidades

Este enlace glucosídico se forma mediante la reacción del grupo OH hemiacetálico del carbono 1 de la β -D-glucopiranosas con el grupo OH del carbono 4 de la otra β -D-glucopiranosas.

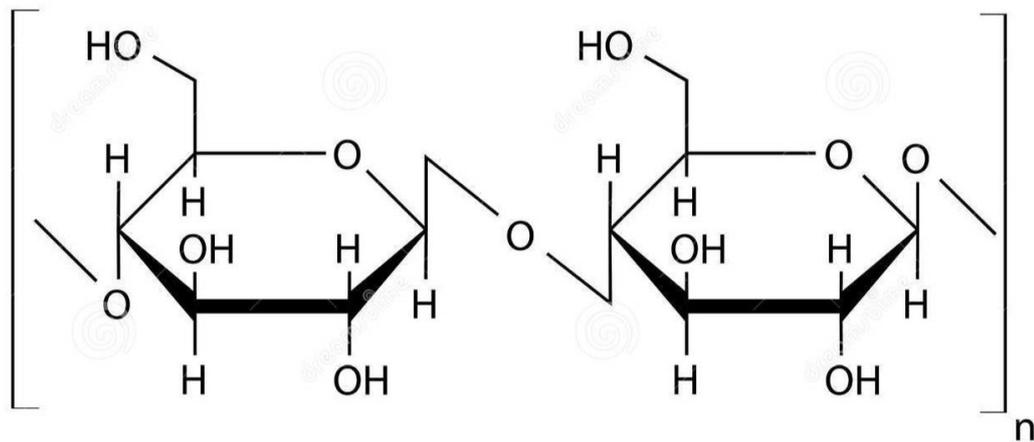


Figura 4: Estructura de la celulosa

Este polímero forma largas cadenas creando una estructura con forma helicoidal en la que los grupos $-OH$ se encuentran en posición ecuatorial permitiendo a la celulosa formar uniones por puentes de hidrógeno formando fibrillas elementales. Debido a estos puentes de hidrógeno, la celulosa es resistente al agua, es decir hidrofóbica. Además, estos puentes de hidrógeno hacen que el polímero sea más rígido, impidiendo la flexión y dificultando la hidrólisis de los enlaces glucosídicos.

Las fibras elementales están formadas entre 40 y 100 cadenas de celulosa en la que se diferencian zonas cristalinas donde existe una gran resistencia y otras zonas amorfas o no cristalinas que la dotan de cierta elasticidad.

Una microfibrilla está formada por 20 fibrillas elementales, a su vez, 250 microfibrillas forman una fibrilla, y por último unas 1500 fibrillas forman lo que conocemos con una fibra de celulosa.

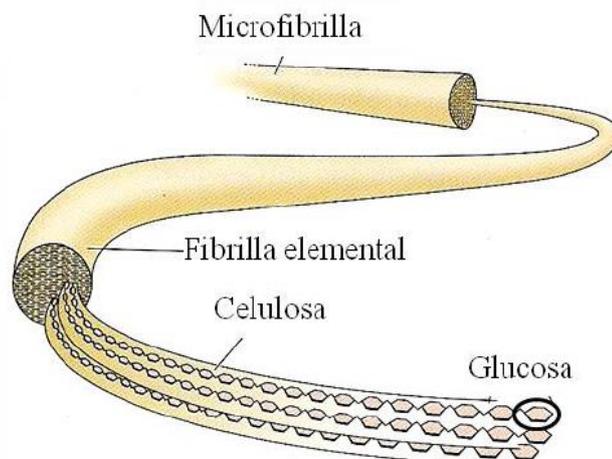


Figura 5: Estructura de una microfibrilla (Fuente: Buchanan y col., 2000 "Biochemistry and molecular biology of plant")

La celulosa se utiliza para generar polímeros celulósicos como por ejemplo los utilizados en la fabricación de papel. También se puede hidrolizar hasta sus monómeros obteniendo medios fermentables para la producción de bioetanol, la alternativa ecológica, con balance de CO₂ neutro, como biocarburante (López F. y col., 2010).

1.4.2.1.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa es un polímero formado por diferentes azúcares con cadenas más cortas y ramificadas con un menor grado de polimerización y menor peso molecular que la celulosa y no pose de zonas cristalinas. A su vez, los puentes de hidrógeno son más débiles y, por tanto, las hemicelulosas son más accesibles ante el ataque de reactivos químicos y, por tanto, son más fáciles de solubilizar e hidrolizar que la celulosa (Ebringerová et al., 2005).

Los monosacáridos principales que conforman la hemicelulosa son: tres hexosas: glucosa, manosa y galactosa, dos pentosas: xilosa y arabinosa y, por último, ácidos urónicos. En la naturaleza, se encuentra con grados de polimerización entre 200 y 300. Los monómeros están unidos mediante enlaces β -(1 \rightarrow 4) en posición ecuatorial y en ocasiones β -(1 \rightarrow 3) (J. Pérez y col., 2002).

La hemicelulosa sirve de conexión entre la lignina y las fibras de celulosa y le da al conjunto rigidez mediante puentes de hidrógeno entre los grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ de las cadenas de celulosa y los oxígenos glucosídicos de las hemicelulosas (L. Pérez y col., 2005).

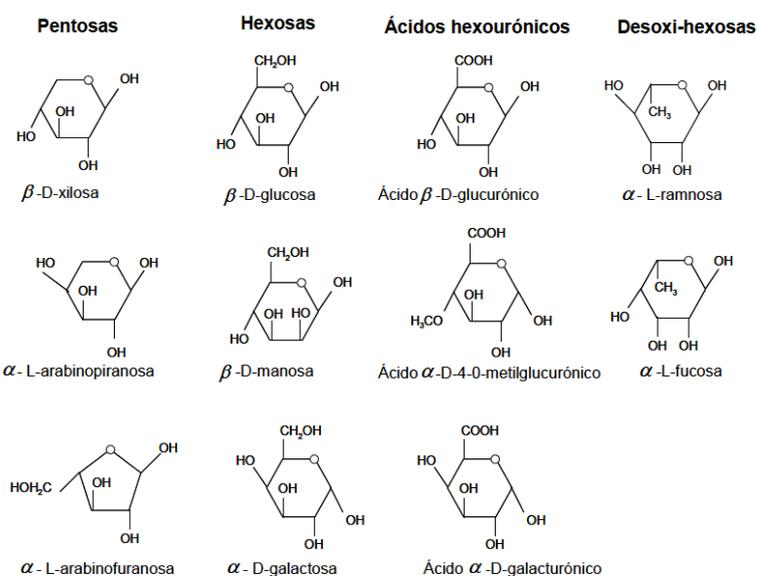


Figura 7: Estructura química de las unidades estructurales de las hemicelulosas ((S. Rivas Siota, 2014)

De la hemicelulosa, también pueden derivarse medios fermentables, pero debido al gran número de monómeros, se pueden obtener una gran variedad de productos químicos.

Pueden obtenerse productos para cosmética, farmacia, productos para alimentación animal y humana, ácido acético y furfural, entre otros (F. López y col., 2010).

1.3.2.1.1 Lignina

La lignina es detrás de la celulosa y la hemicelulosa, uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza y está presente en la pared celular de los tejidos de las plantas y algunas algas.

Es el único componente de la biomasa constituido por unidades orgánicas aromáticas, cuyo objetivo es dar a las plantas soporte estructural, resistencia frente a las condiciones climatológicas y el estrés oxidativo e impermeabilidad. Es insoluble en agua y se considera ópticamente inactiva, todo esto hace que la degradación de la lignina sea muy difícil (Fengel y col., 1984).

Los monómeros que forman la lignina son los denominados alcoholes cinámicos. Estos se diferencian entre sí debido a los distintos sustituyentes del anillo aromático, estas unidades son:

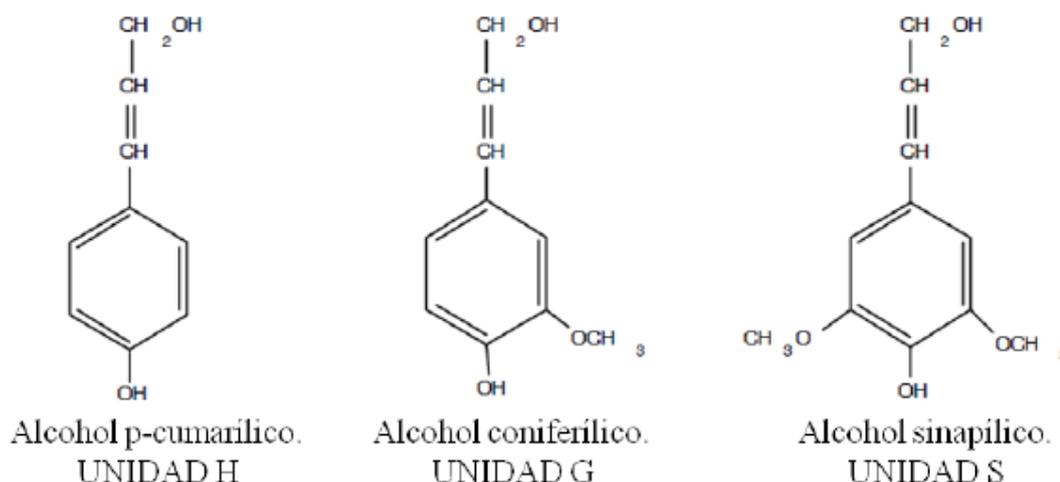


Figura 8: Alcoholes cinámicos (Fuente: M. Barroso Casillas, 2010)

El alcohol p-cumarílico que forma las unidades de hidroxifenilo o unidades H, alcohol coniferílico con un metoxilo en el carbono 3 que forma las unidades de guayacilo o unidades G y el alcohol sinapílico con metoxilos en el carbono 3 y 5 que forma las unidades de siringilo o unidades S.

La lignina es un polímero natural muy complejo y debido a su estructura heterogénea, no es posible obtener una estructura tipo.

a lignina se ha utilizado tradicionalmente como combustible como por ejemplo para la producción de carbón o en el sector de la pasta celulósica (papel) siendo quemada en esas mismas fábricas como recuperación de energía. Sin embargo, han surgido múltiples aplicaciones como, por ejemplo, derivados de esteroides con aplicaciones en farmacia o la producción de antioxidantes. Gracias a sus propiedades tensoactivas se producen cementos, cartón, pinturas y tintas. También es utilizada en la fabricación de pellet gracias a que la lignina húmeda permite la aglomeración de partículas (Barroso Casillas, 2010).

1.3.2.2 Componentes no estructurales o secundarios

Estos componentes, cubren una amplia gama de compuestos con bajo peso molecular entre los que se encuentran:

Agua: Procedente de los fluidos biológicos de la planta

Cenizas: Sustancias inorgánicas entre los que se encuentran, fosfatos, oxalatos y silicatos de calcio, potasio y magnesio, así como de sílice (Anglès et al., 1997). El porcentaje de cenizas varía entre 1 y 14% dependiendo del tipo de materia lignocelulósica. Por ejemplo, las cascarillas de grano, poseen un alto contenido en cenizas entre un 8 y un 14 % (Stewart et al., 1997; Parajó y col., 2004; Palmarola-Adrados et al., 2005).

Extractivos: Corresponden con los fluidos biológicos de la planta y son fácilmente extraíbles, sin necesidad de reacciones químicas, a través de vapor o disolventes orgánicos. Son ejemplos de este tipo los alcoholes, aromáticos, etc.

Proteínas: Se encuentran presentes en pequeñas cantidades y son muy interesantes desde el punto de vista de sus aplicaciones. Están unidas mediante enlaces covalentes a la lignina.

1.4 Bagazo de cerveza (BSG)

1.4.1 Producción de Bagazo de Cerveza

El bagazo de cerveza o brewers spent grain (BSG) es el subproducto o residuo agroindustrial lignocelulósico más abundante generado por el proceso de elaboración de la cerveza. Representa aproximadamente 85% de los subproductos totales obtenidos y el 31% del peso original de la malta utilizada en el proceso de elaboración (Nigam, 2017).



Figura 9: Proceso de elaboración de la cerveza (Fuente: cervecear.com 2011)

Después del proceso de maceración y cocción de la malta con el agua, se produce el mosto de cerveza. Este mosto es filtrado posteriormente separando el líquido (mosto que posteriormente fermentará en cerveza) del residuo sólido. Este residuo sólido insoluble es denominado bagazo de cerveza (BSG).

El grano de cebada se puede dividir en germen, endospermo y el recubrimiento del grano. El endospermo se transforma en carbohidratos, proteínas y aminoácidos. La cubierta del grano, que es insoluble, es lo que queda tras la etapa de filtración y compone principalmente el BSG.

La industria de producción de cerveza es una de las mayores industrias alimentarias del mundo, con un crecimiento constante debido a la creciente demanda de los consumidores. La producción en 2010 y 2016 en Europa, fue de 387 y 400 millones de hectolitros (MhL) de cerveza, respectivamente y en España de 33 y 36 MhL en 2010 y 2016, respectivamente (Brewers of Europe, 2017).

En 2018 el consumo total de cerveza en España superó los 40 millones de hectolitros, un 1,5% más en 2017. A su vez, España continúa incrementando sus exportaciones de cerveza: en 2018 alcanzaron los 2,97 MhL, cerca de un 3% más que en 2017 y un incremento acumulado en los últimos 10 años del 336% (Informe Socioeconómico del Sector de la Cerveza en España, 2018).

Se estima que se producen alrededor de 20kg de BSG húmedo por cada 100L de cerveza elaborada. La producción en España es de alrededor de 0,7 Mt/año de bagazo de cerveza (Lynch y col., 2016).

El bagazo de cerveza es un residuo con un alto contenido en carbohidratos y proteínas, es por ello por lo que se ha usado tradicionalmente como alimento para animales y recientemente se utiliza para la producción e bioetanol. Es una materia prima con un gran interés, debido a su bajo costo, disponibilidad durante todo el año y su composición química. Posee componentes básicos para la dieta humana, por lo tanto, es muy susceptible de ser utilizado como nutriente con un alto valor nutricional en numerosos alimentos.

El BSG requiere de una disposición final donde su descomposición genera gas metano que es un gas de efecto invernadero 25 veces más nocivo que el dióxido de carbono, generando un gran impacto ambiental. Por estas razones y debido a su inmensa producción, se debe reutilizar y aprovecharlo para garantizar una industria cervecera sostenible.

1.4.2 Composición del Bagazo de cerveza

El BSG es una sustancia cuya composición química depende de muchos factores como la procedencia del cereal, el tiempo de cosecha, el tiempo de maceración, el régimen de malteado o si se añadieron aditivos a la mezcla. Sin embargo, se ha demostrado que el BSG es ciertamente homogéneo. En la Figura 10 se pueden ver las variaciones de su composición química.

	Hemicelulosa (arabinosilanos)	Celulosa	Almidón	Proteína	Lignina	Lípidos	Ceniza	Fenólicos
Kanauchi et al. 2001 (86)	21,8	25,4	n.d.	24	11,9	10,6	2,4	n.d.
Santos et al. 2003 (7)	n.d.	n.d.	n.d.	31	16	3,0-6,0	4	1,7-2,0
Carvalho et al. 2004 (87)	29,6	21,9	n.d.	24,6	21,7	n.d.	1,2	n.d.
Silva et al. 2004 (88)	41,9	25,3		n.d.	16,9		4,6	
Mussatto and Roberto 2006 (8)	28,4	16,8	n.d.	15,2	27,8	n.d.	4,6	n.d.
Celus et al. 2006 (16)	22,5	0,3	1	26,7	n.d.	n.d.	3,3	n.d.
Xiros et al. 2008 (27)	40	12	2,7	14,2	11,5	13	3,3	2
Jay et al. 2008 (89)	n.d.	31-33	10-12	15-17	20-22	6-8	n.d.	1,0-1,5
Robertson et al. 2008 (19)	22-29	n.d.	2-8	20-24	13-17	n.d.	n.d.	0,7-0,9
Waters et al. 2009 (19)	22,2	26		22,1	n.d.		1,1	
Meneses et al. 2013 (18)	19,2	21,7		24,7	19,4		4,2	

Figura 10: Composición Química del BSG (Fuente: Lagüéns, 2018)

El BSG es un material lignocelulósico con gran valor que contiene hemicelulosa, lignina, gran contenido en proteínas (Fillaudeau y col., 2006), monosacáridos de xilosa, glucosa y arabinosa, minerales y aminoácidos (Mussatto y col., 2009).

La fibra constituye aproximadamente la mitad de la composición del BSG en base seca. La hemicelulosa, que consiste principalmente en arabinosilanos (AX), es el constituyente principal del BSG y puede estar presente en un nivel de hasta 40% en base seca. Los AX son el principal polisacárido no celulósico en cereales y hierbas. El contenido en proteínas puede constituir de un nivel de hasta un 30%, pero normalmente se presenta en niveles de un 20% en base seca. La lignina puede representar entre un 10 y un 28% de la composición en base seca. Adicionalmente, el BSG contiene una variedad de minerales, incluidos en las cenizas, como, por ejemplo, magnesio, fósforo, calcio o silicio en órdenes del 3% en base seca (Lynch et al., 2016).

1.4.3 Aplicaciones

El uso más común del BSG es como alimento para animales, pero también tiene múltiples aplicaciones debido a su composición. Es un excelente alimento para los humanos ya que contiene componentes básicos para la dieta humana generando muchos beneficios (Gupta, M. y col., 2010). Contiene sustancias como antioxidantes o arabinosilanos que enlentecen la absorción de glucosa e inhiben la producción de colesterol y triglicéridos. El BSG se ha utilizado principalmente en la fabricación de alimentos funcionales principalmente en productos de panadería como pan, galletas, muffins, pasteles, gofres, panqueques, entre otros, pero también es utilizado en la fabricación de cookies, salchichas, snacks o zumos de frutas (Lynch y col., 2016).

También es utilizado como producción de energía por combustión directa o para producir carbón. Otro uso característico del BSG es el cultivo de microorganismos en él, ya que este genera un excelente ambiente para el desarrollo de estos organismos. Su alto contenido de humedad, la presencia de polisacáridos y la existencia de una capa exterior compleja, hacen al BSG susceptible de contaminación por microorganismos y hongos en un periodo de 7 a 10 días (Himmel, 2008).

Tiene aplicaciones en la producción de ácidos orgánicos, glicerol, aditivos, butanol, o ácido láctico utilizado para la producción de ácido poliláctico (PLA) (Ali y col., 2007). Por último, cabe destacar su aplicación para producir biocombustibles como, por ejemplo, biogás por fermentación anaeróbica (M. Carter y col. 2015), biohidrógeno (Zhang, J. y col., 2016) o para la producción de bioetanol (Rojas-Chamorro y col., 2018).

1.5 Fraccionamiento de biomasa lignocelulósica

Ya descritos los componentes de la materia lignocelulósica, es relevante destacar la importancia de poder separar sus componentes, para la obtención de productos de mayor valor añadido. Las tres fracciones químicas principales, son en teoría, susceptibles de separación en lo que llamamos un esquema de fraccionamiento integral o Biorrefinería.

Es importante destacar la diferencia entre bioindustria y una biorrefinería. En la bioindustria se generan uno o varios bioproductos, pero no energía, en cambio en una biorrefinería además de los bioproductos, se producen combustibles y se genera energía. La biorrefinería tiene como elemento clave, la sostenibilidad del proceso global realizando un uso eficiente de los recursos.

Por ejemplo, en los sectores agrícola y forestal, existe una gran cantidad de pequeñas y medianas empresas que procesan materias primas de origen vegetal. En múltiples ocasiones, se generan residuos o subproductos que podrían aprovecharse como recursos renovables para obtener otras sustancias de alto valor añadido (Rivas Siota,2014).

No obstante, lograr el fraccionamiento de esta biomasa, para obtener los anhelados productos de la biomasa y hemicelulosa es un trabajo bastante dificultoso y complejo.

Debido al elevado contenido de lignina presente en la materia lignocelulósica que impide la separación de los polisacáridos. Para lograr este fraccionamiento, se emplean tratamientos físicos, químicos y biológicos, pero sin generar reacciones indeseadas que transformen nuestros productos en otros productos indeseados.

Una de las características que debe tener el fraccionamiento, es la selectividad. Esto significa que se busca la separación de uno o varios componentes, con los menores daños posibles sobre el resto.

Los procesos de fraccionamiento de la materia lignocelulósica, hacen uso de las diferentes propiedades químicas y físicas que presentan sus componentes estructurales. Por ejemplo, la celulosa y las hemicelulosas son más difíciles de oxidar que la lignina, pero, a diferencia de ésta, son hidrolizables por ácidos, mientras que la lignina y la celulosa no se ven afectadas por disoluciones alcalinas a temperaturas moderadas, en cambio, provocan la solubilización de las hemicelulosas. A temperaturas más altas se produce la rotura de los enlaces éter de la lignina y la degradación de la celulosa (Rivas Siota,2014).

De manera global, una biorrefinería sigue las siguientes fases:

Primero un **acondicionamiento y preparación** de la materia lignocelulósica, separación de sus componentes primarios en un proceso primario y los siguientes procesos de conversión y procesado, denominados procesos secundarios de biorrefinería.

Los **procesos primarios de una biorrefinería** realizan la separación de los componentes de la biomasa en productos intermedios, como, por ejemplo, azúcar, lignina, celulosa, etc. Habitualmente estas operaciones incluyen, acondicionamiento, descomposición y **pretratamiento** . Estos productos intermedios, se los conoce como plataformas los cuales sirven como materia prima del siguiente paso.

Los **procesos secundarios de una biorrefinería** son los procesos encargados de realizar la conversión y proceso adicionales, para generar la gran variedad de productos a partir de las plataformas formadas en los procesos primarios. Estas plataformas son procesadas en totalmente en productos o parcialmente en precursores que, en sucesivas conversiones, estarán refinados totalmente.

1.6 Pretratamiento de materia lignocelulósica

El pretratamiento, es una de las etapas más importantes para la conversión de la biomasa lignocelulósica. Es cierto que existen procesos en los que no se realiza ningún pretratamiento, pero es sabido que el efecto de este es beneficioso mejorando los rendimientos de recuperación de las diferentes fracciones que componen la biomasa. Los objetivos de este pretratamiento son:

- Separar la unión entre la lignina y la celulosa
- Mejorar la formación de azúcares o la capacidad de formar azúcares
- Evitar la degradación y pérdida de los hidratos de carbono
- Evitar la formación de subproductos que puedan influenciar etapas posteriores empeorando su rendimiento o calidad. Por ejemplo, deben minimizar la presencia de inhibidores de las enzimas hidrolíticas, o inhibidores que puedan perjudicar a la etapa de fermentación.
- Reducir la cristalinidad de la celulosa para su mejor tratamiento.

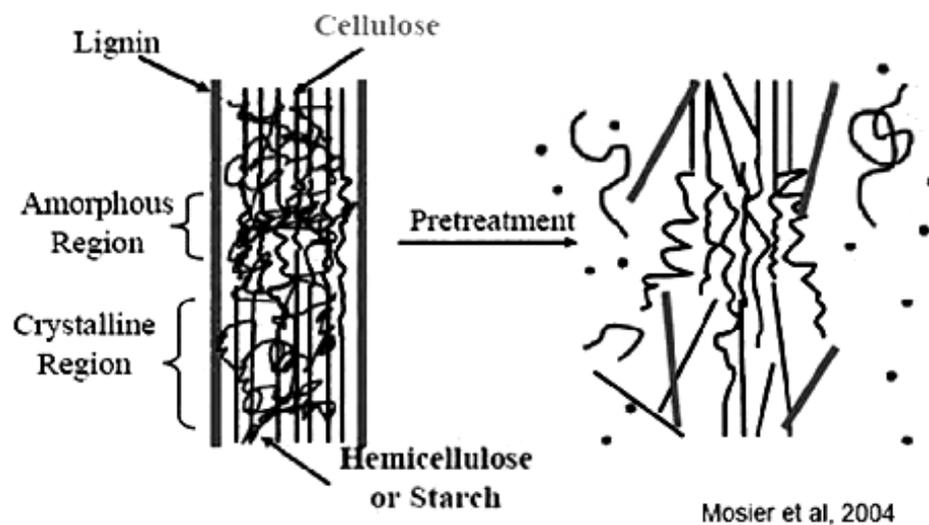


Figura 11: Efectos del pretratamiento de materia lignocelulósica (Fuente, Mosier y col., 2014)

Por otra parte, estos tratamientos deben ser económicamente viables. Los reactivos utilizados no deben tener un coste elevado y tienen que ser fácilmente recuperables del producto. Este pretratamiento tiene que utilizar tecnologías de bajo consumo energético para no generar costes al proceso y aumentar la sostenibilidad y rentabilidad de este.

1.6.1 Tipos de pretratamientos de materia lignocelulósica

Las distintas formas de tratar a la materia lignocelulósica se puede dividir en 3 grandes grupos: Físicos, químicos y biológicos. Debido a la gran variedad de materia lignocelulósica existente, hay una gran variedad de tratamientos para esta.

También existen pretratamientos múltiples o combinacionales en los que se combinan varias de estas tecnologías en la que parámetros como la temperatura, la presión o la concentración biológica son combinados con tratamientos químicos y son denominados tratamientos fisicoquímicos o bioquímicos. AFEX es un buen ejemplo de un método fisicoquímico (Sun y Cheng, 2002) y Bioorganoslov de un método bioquímico (Itoh y col., 2003).

Las siguientes tecnologías de tratamiento, son muy prometedoras para la creación de procesos rentables en la conversión de materia lignocelulósica (Morales de la Rosa, 2015).

1.6.1.1 Tratamientos mecánicos

En este tipo de tipo de tratamientos nos encontramos con la fragmentación mecánica.

1.6.1.1.1 Fragmentación mecánica

La mayor parte de la biomasa lignocelulósica requiere de un tratamiento mecánico previo para reducir el tamaño facilitando su procesado. Sin embargo, se ha demostrado que la reducción de tamaño de la biomasa por debajo de 0.4mm, presenta poco efecto sobre los rendimientos de la hidrólisis (Chang y col., 1997).

Entre estos métodos destacan: la molienda, resultando el molino de bolas el más eficaz (Kumar y col., 2009; Sun, Y. y col., 2002), extrusión o trituración e irradiación (se pueden utilizar rayos gamma (Takacs y col., 2000), haz de electrones, radiaciones de microondas, etc). Todos ellos mejoran la etapa de hidrólisis no solo porque reducen el tamaño sino también por los siguientes factores: incrementa el área específica disponible, reduce el grado de polimerización y reduce la cristalinidad de la celulosa, haciéndola más soluble (Sun and Cheng, 2002).

.

Estas etapas requieren de un alto flujo de energía por lo que generalmente son costosos (Menon y Rao, 2012). La molienda, por ejemplo, debido al alto requerimiento de energía, desgraciadamente, no es económicamente viable (Hendricks and Zeeman 2009). Sin embargo, la molienda puede ser realizada después del tratamiento químico, reduciendo la energía requerida, reduce el coste de separación de sólido y líquido y redujo la producción de inhibidores de la etapa de fermentación (Zhu et al. 2010; Zhua et al. 2009).

1.6.1.2 Tratamientos físico-químicos

Consisten en la inyección de químicos y la aplicación de procesos físicos para la transformación de la estructura de la materia lignocelulósica entre los que se pueden destacar: pirolisis, explosión de vapor, explosión de amoníaco explosión con CO₂, ozonolisis, hidrólisis térmica, hidrólisis ácida; hidrólisis alcalina y procesos con disolventes orgánicos como el organoslov.

1.6.1.2.1 Pirólisis

La pirólisis es un proceso termoquímico que transforma la biomasa en combustibles útiles. Es llevada a cabo mediante el calentamiento de la materia prima a temperaturas entre los 300 y 650°C en ausencia de oxígeno (Sullivan y Ball, 2012). Durante este calentamiento se produce una gasificación, así como de líquido y residuos.

La hemicelulosa se descompone entre 250-400°C, la celulosa 310-430°C y la lignina entre 300-530°C. Si se aumentamos más la temperatura se producen productos como: H₂ y CH₄ CO y CO₂ (Bulushey y col., 2011).

Una alternativa de operación con grandes rendimientos es la pirólisis por impulsos de campo eléctrico. Este tratamiento consiste en aplicar una alta pero corta tensión a la materia prima colocada entre dos electrodos. Se genera una corriente o intensidad alta a través de la membrana celular provocando una ruptura eléctrica y rápida produciéndose cambios estructurales en la materia lignocelulósica (Kumar y col., 2009).

1.6.1.2.2 Explosión de Vapor

La explosión de vapor es el método más utilizado para el fraccionamiento de materia lignocelulósica y es uno de los más rentables (Kumar y col., 2009).

Se trata a la materia prima con vapor saturado a alta presión y temperaturas entre 160 y 260°C. Después se produce una despresurización súbita par que se produzcan alteraciones estructurales (Romaní y col., 2013). Esta despresurización provoca la evaporación del agua contenida en la materia provocando la separación de las fibras principalmente la celulosa amorfa. También se provoca la hidrólisis de las hemicelulosas formándose ácido acético. La lignina apenas se altera y puede ser extraída fácilmente por mezclas de etanol, metanol, acetona y acetato de etilo (Wallis y Wearne, 1985)

La incorporación de ácido sulfúrico o dióxido de carbono en la explosión con vapor puede mejorar el proceso de hidrólisis, disminuir los subproductos y lograr una solubilización eficiente de las hemicelulosas (Morjanoff y Gray, 1987; Fang y col., 2011).

1.6.1.2.3 Explosión de Fibra de Amoniaco (AFEX)

Es un tratamiento fisicoquímico en el que se utiliza un tratamiento alcalino con amoniaco. Es similar al de la explosión de vapor (Sun y Cheng, 2002) en el que el amoniaco está a altas temperaturas (60-100°C) y una alta presión durante y breve periodo de tiempo y a continuación se produce la despresurización. Esto provoca un cambio en la cristalinidad de la celulosa y provoca el fraccionamiento de la materia (Kim y col., 2000). Una pequeña porción de la hemicelulosa es solubilizada durante el proceso. Presenta numerosas ventajas como que es compatible con la fermentación posterior sin una modificación previa, capacidad para recuperar y reutilizar el amoniaco aportando factibilidad al proceso (Teymouri y col., 2005), a temperaturas menores a 100°C y PH menor que 12 garantizan que se minimiza la producción de inhibidores para la etapa de fermentación y se tiene una gran selectividad al separar la lignina (Kim et al. 2003). Sin embargo, la viabilidad del proceso deriva básicamente del coste del amoniaco y además este proceso resulta inefectivo con materiales con un alto contenido en lignina como las maderas blandas (McMillan, 1994).

1.6.1.2.4 Explosión con CO₂

El pretratamiento con explosión de vapor lleva asociada la aplicación de CO₂ supercrítico a alta presión en la biomasa para incentivar el fraccionamiento (Kim y Hong, 2001). Es un tratamiento similar a la explosión de vapor donde el CO₂ penetra en la biomasa disolviéndose en el agua y formando ácido carbónico que ayuda en la hidrólisis de la hemicelulosa. Su bajo coste, la no generación de toxinas y la capacidad para trabajar a bajas temperaturas, lo que permite que no se produzca la descomposición de monosacáridos (Kumar y col., 2009), hacen de la explosión con CO₂ un método muy prometedor. Sin embargo, los equipos necesarios que trabajan a alta presión, tienen unos costes elevados y, por lo tanto, requieren de una gran inversión.

1.6.1.2.5 Ozonolisis (OZ)

La ozonolisis (OZ) es un tratamiento químico que consiste en la adición de ozono a presión a temperatura ambiente (Sun y Cheng, 2002). El ozono es un oxidante muy reactivo con grupos funcionales con una alta densidad electrónica como los que aparecen en la materia lignocelulósica. El ozono ha sido utilizado para el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales (Roncero et al., 2003; Shatalov y Pereira, 2008), así como en el tratamiento de efluentes de fermentación (Coca et al., 2007).

En el caso de materiales lignocelulósicos, la eficacia de este pretratamiento reside en la degradación principalmente de la lignina y en la ligera solubilización de las hemicelulosas (García-Cubero et al., 2009). Este pretratamiento ha mejorado la etapa de hidrólisis enzimática de paja de trigo y centeno (García-Cubero et al., 2009; García-Cubero et al., 2012). También reduce el grado de polimerización.

El ozono es fácilmente descompuesto utilizando una cama catalítica o incrementando la temperatura, y de esta manera minimizando la contaminación al medio ambiente. Por otro lado, el inconveniente principal de la ozonólisis es que se requiere una gran cantidad de ozono y hace que el proceso sea caro (Kumar y col., 2009).

1.6.1.2.6 Hidrólisis Térmica

Este tipo de hidrólisis consiste en tratar a la biomasa con agua a temperaturas entre 150 y 230°C (dependiendo de la severidad del proceso) para conseguir una solubilización de las hemicelulosas. Las uniones éter, son muy susceptibles a este método. Además, se provoca la hidrólisis de los grupos acetilo que producen ácidos como el acético en este caso, que liberan cationes hidronio procedentes de este y del agua. Esto cataliza la reacción de la hidrólisis de las hemicelulosas (Carvalho et al., 2004, González-Muñoz et al., 2013a). También se pueden liberar ácidos como los urónicos o los fenólicos (Garrote et al., 1999 y 2002).

Entre los productos generados pueden aparecer, furanos, oligómeros, azúcares, ácidos carboxílicos y componentes fenólicos derivados de los extractos y de la lignina (Clark y col., 2012). El furfural y el 5-hidroximetilfurfural (HMF) son los furanos más importantes, formados por deshidratación de pentosas y hexosas respectivamente (Liu *et al.*, 2012).

También puede darse lugar la reacción Maillard en presencia de proteínas y aminoácidos, la cual genera productos volátiles de bajo peso molecular como por ejemplo cetonas, alcoholes, aldehídos, éteres, ésteres o furfural (Shibamoto *et al.*, 1994).

Este calentamiento se puede producir por diversos métodos como por ejemplo con microondas, técnica que se estudiará con detenimiento en esta memoria. Este tipo de pretratamiento implica un proceso rápido y eficiente.

1.6.1.2.7 Hidrólisis Ácida

La hidrólisis ácida de biomasa lignocelulósica se basa en la aplicación de un ácido que genera un ataque electrofílico mediante iones hidronio a los enlaces éter que unen los monómeros de los polisacáridos. Generalmente, se utilizan ácidos como sulfuroso sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3), fosfórico (H_3PO_4) o clorhídrico (HCl) para el tratamiento de materia lignocelulósica (Galbe y Zacchi, 2002).

Puede operarse con ácidos concentrados de forma que se deben recuperar después de hidrólisis para hacer el proceso económicamente viable (Sivers y Zacchi, 1995). También se puede operar con ácidos diluidos, que tienen como principal ventaja un que se utilizar menor cantidad de catalizador, sin embargo, requieren de altas temperaturas para alcanzar rendimientos de conversión aceptables (Menon y Rao, 2012).

Este tipo de tratamiento produce la disolución de la hemicelulosa, a su vez vuelve a la celulosa más susceptible a la hidrólisis (Torget et al., 1990). Sin embargo, este método es ineficiente en cuanto a la eliminación de la lignina.

En condiciones severas, este tratamiento es capaz de formar productos por degradación como el furfural e hidroximetilfurfural (Hsu, 1996; McMillan, 1994; Taherzadeh y Karimi, 2007).

En presencia de concentraciones de 0.5-1.5% de ácido sulfúrico y a temperaturas entre 120 y 200°C, este tratamiento, es capaz de solubilizar entre un 80 y un 90% las hemicelulosas. La despolimerización se produce siguiendo reacciones de primer orden que dependen de la temperatura y de la concentración del ácido (Bienkowski y *col.*, 1987; Rafiqul y Sakinah, 2012).

De este proceso, se obtiene una fracción líquida, rica en azúcares fermentables y una fracción sólida compuesta principalmente de celulosa y lignina.

Los ácidos concentrados son tóxicos, corrosivos y peligrosos, y por lo tanto requieren de procesos resistentes a la corrosión, lo que provoca un encarecimiento de costes (Kumar y *col.*, 2009), siendo su coste superior por ejemplo a la explosión con vapor.

1.6.1.2.8 Hidrólisis Alcalina

La hidrólisis alcalina es una técnica utilizada para la solubilización y separación de las hemicelulosas (Gabrielii et al., 2000), pero a su vez también la lignina (Menon y Rao, 2012), sin tener grandes efectos sobre los demás componentes (Balat, 2011). Los tratamientos alcalinos son efectivos al solubilizar la lignina y

no modifican celulosa, al contrario que los métodos ácidos o hidrotérmicos. Provocan la degradación del éster y sus cadenas laterales, alterando la lignina, así como de provocar una pérdida de cristalinidad de la celulosa (Brodeur y col. 2011).

Los reactivos que generalmente son utilizados son: hidróxido de sodio (NaOH), de potasio (KOH), de calcio (Ca(OH)₂), amoníaco (NH₃) y óxido de calcio (CaO). Este tratamiento no necesita de temperaturas altas, pero por lo general, se necesitan tiempos más prolongados de reacción si lo comparamos con la hidrólisis ácida (Alvira y col., 2010).

Una de las desventajas de este método, es que algunas de las bases utilizadas se convierten en sus sales sin poder recuperarlas, y algunas de estas quedan incorporadas después del tratamiento (Balat, 2011)

1.6.1.2.9 Organosolv

Los procesos de organosolv son llevados a cabo a altas temperaturas, entre 100 y 250°C en los que se utiliza una mezcla de disolventes orgánicos acuoso u orgánicos con catalizados ácidos, HCl o H₂SO₄, con bajos puntos de ebullición (Thring et al. 1990). Este método produce una despolimerización de la lignina y hemicelulosa hidrolizando los enlaces internos de la lignina y los propios con la hemicelulosa (Viell y col., 2013). Dependiendo de las condiciones del proceso también se hidrolizan los enlaces de la celulosa (Zhao et al. 2009).

Los disolventes más comunes son metanol, etanol, etilenglicol y acetona. Otros ácidos como el oxálico o el acetilsalicílico pueden ser utilizados como catalizadores en este proceso (Kumar y col., 2009).

Su principal ventaja se encuentra en su alta selectividad debido a que es un tratamiento selectivo en el que se recogen las tres fracciones, lignina seca, un flujo de hemicelulosa acuosa y una fracción pura de celulosa (Duff and Murray, 1996). La lignina se consigue libre de contaminantes y se puede utilizar como combustible o como sustituyente de polímeros, como el poliuretano, utilizados para manufactura de bioplásticos (Zhang 2008). Es uno de los pretratamientos efectivos para tratar materia lignocelulósica con altos contenidos en lignina.

Puede ser combinado con otros procesos para optimizar el tratamiento como por ejemplo la combinación una hidrólisis rápida con vapor denominada RASH (Rapid Steam Hydrolysis) (Rughani and McGinnis 1989).

1.6.1.3 Tratamientos biológicos

Este método de tratamiento utiliza hongos y bacterias liberan enzimas que sean capaces de reducir la cristalinidad de la materia lignocelulósica de manera que se produzca la degradación deseada.

Generalmente, los microorganismos utilizados suelen ser hongos que clasificados según su mecanismo de degradación se dan hongos de pudrición blanca, parda o blanda. En general los hongos de pudrición blanca son los más efectivos para el tratamiento de biomasa ya que son capaces de degradar la lignina y la celulosa. Los pardos y blandos degradan la celulosa (Sun y Cheng, 2002).

Algunos ejemplos de hongos de pudrición blanca son: como *Phanerochaete chrysosporium*, *Ceriporia lacerata*, *Cyathus stercolerus*, *Ceriporiopsis subvermispora*, *Pycnoporus cinnabarinus* y *Pleurotus ostreatus*, los cuales degradan lignina con altas eficiencias (Kumar y col., 2009). También se utilizan bacterias, pero estas necesitan de un proceso más lento y sus encimas no son muy potentes.

Entre las distintas ventajas destacan la utilización de reactivos respetuosos con el medio ambiente, su bajo coste energético y sus condiciones de operación no siendo nocivas para el entorno.

Sin embargo, este tipo de tratamientos son lentos, se necesita un control continuo de la concentración y crecimiento de los microorganismos. Además, una fracción de carbohidratos procedentes de la hemicelulosa y celulosa son consumidos por estos microorganismos (Sun y Cheng, 2002).

2 OBJETIVOS DE ESTE TFG

2 OBJETIVOS DE ESTE TFG

El objetivo del presente trabajo es la selección y dimensionado de una tecnología verde de pretratamiento que permita el fraccionamiento eficaz de la biomasa lignocelulósica, con un bajo coste energético y de consumo de reactivos.

Para alcanzar este objetivo global, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Realizar un análisis detallado de las tecnologías de pretratamiento existentes, analizando las ventajas e inconvenientes de su utilización.
- Hacer un estudio exhaustivo de los parámetros de operación de la tecnología de pretratamiento mediante microondas.
- Realizar un dimensionado preliminar de un reactor de microondas, a partir de los datos experimentales encontrados en bibliografía y, seleccionar un equipo comercial existente.
- Llevar a cabo una evaluación económica del coste que tendría la implementación del pretratamiento con microondas.

**3 SELECCIÓN DE
ALTERNATIVAS PARA EL
PRETRATAMIENTO DE
BIOMASA
LIGNOCELULÓSICA**

3 SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS PARA EL PRETRATAMIENTO DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

Para conseguir un fraccionamiento eficiente, es necesario la utilización y selección correcta de un pretratamiento. Como ya se ha indicado anteriormente, el objetivo del pretratamiento de biomasa lignocelulósica es principalmente separar la lignina y reducir la cristalinidad de la celulosa para incrementar la eficiencia en el proceso y en la etapa posterior de hidrólisis enzimática y, por tanto, aumentar la recuperación de azúcares.

Debe prevenir la degradación o pérdida de carbohidratos evitando la degradación de la celulosa y hemicelulosa, prevenir la formación inhibidores que podrían alterar las etapas de fermentación de azúcar y evitar a utilización de agentes químicos en la medida de lo posible.

Las características o criterios a tener en cuenta a la hora de seleccionar el tipo de pretratamiento más adecuado, se pueden resumir en los siguientes:

- Generación de una celulosa altamente accesible favoreciendo una rápida y eficiente hidrólisis posterior.
- Minimizar la producción o liberación de productos que puedan degradar la lignina
- Ayudar a reducir el capital invertido, reducir costes y disminuir los costes asociados en la etapa de hidrólisis para la producción de biofuel.
- Capacidad de tratamiento de una amplia variedad de distintos tipos de biomasa.
- Tiempos y variables de operación como temperatura o presión
- Utilización de reactivos químicos que puedan ser costosos de separar o incapaciten una parte de los productos.

En la siguiente tabla 12, se indican las ventajas y desventajas de cada uno de los pretratamientos explicados con anterioridad en el apartado 1.6.

Tabla 12: Ventajas y desventajas de los distintos pretratamientos, adaptada de: (Zabed et al, 2016; Menon y Rao., 2012).

Procesos de pretratamiento	Ventajas	Desventajas
Fragmentación mecánica	<ul style="list-style-type: none"> -Reducción de la cristalinidad de la celulosa -Incremento del área activa o de contacto -Aplicable a distintos tipos de materia prima 	<ul style="list-style-type: none"> -Necesita de una gran cantidad de energía
Pirólisis	<ul style="list-style-type: none"> -Producción de biocombustibles útiles 	<ul style="list-style-type: none"> -Requiere de altas temperaturas y por lo tanto de una gran inversión en equipos.
Explosión de Vapor sin catalizador	<ul style="list-style-type: none"> -Degradación de la hemicelulosa -Mejora el acceso enzimático -Incremento del volumen de poros -Bajos tiempos de reacción -Temperaturas medias (200°C) -Bajo impacto medioambiental -Aplicable a distintos tipos de materia prima 	<ul style="list-style-type: none"> -Baja ruptura de la lignina -Descomposición de azúcares -Gran demanda de energía -Alta formación de inhibidores
Explosión de vapor con catalizador ácido	<ul style="list-style-type: none"> -Eliminación de la hemicelulosa -Incrementa la superficie de contacto -Bajos tiempos de reacción -Temperaturas medias (200°C) -Bajo impacto medioambiental -Aplicable a distintos tipos de materia prima 	<ul style="list-style-type: none"> -Formación de inhibidores -Solubilización eficiente de las hemicelulosas -Alta formación de inhibidores
Explosión de Fibra de Amoníaco (AFEX)	<ul style="list-style-type: none"> -Reducción de la cristalinidad de la celulosa -Compatible con una fermentación posterior sin etapa intermedia -Facilidad de eliminar y reutilizar el amoníaco -Se minimiza la producción de inhibidores a temperaturas bajas (T<100°C) y PH menor que 12. -Aumento de la superficie activa -Eliminación de la hemicelulosa y lignina 	<ul style="list-style-type: none"> -Baja eficiencia para maderas blandas -Preocupaciones medioambientales
Explosión con CO₂	<ul style="list-style-type: none"> -Formación implícita de ácido carbónico -Bajo coste -No genera toxinas -Bajas temperaturas -Baja degradación de azúcares y eliminación de la lignina -Incrementa la superficie activa 	<ul style="list-style-type: none"> -Opera a elevada presión para obtener CO₂ supercrítico, por lo tanto, los equipos requieren de una gran inversión
Ozonolisis (OZ)	<ul style="list-style-type: none"> -Degradación de la lignina -Reduce el grado de polimerización -No se generan inhibidores -Degradación selectiva con pocos efectivos en la celulosa y hemicelulosa -Presión y temperatura ambiente 	<ul style="list-style-type: none"> -Requiere de una gran cantidad de ozono, incrementando los costes -Necesidad de sistemas de refrigeración debido a reacciones exotérmicas -El ozono presenta un alta inflamabilidad, corrosividad y toxicidad

Procesos de pretratamiento	Ventajas	Desventajas
Hidrólisis térmica	<ul style="list-style-type: none"> -Solubilización de las hemicelulosas -Generación implícita de ácido acético -Poca o ninguna producción de inhibidores -Reactor de bajo coste -Presiones y temperaturas medias 	<ul style="list-style-type: none"> -Baja eliminación de la lignina -Gran demanda de agua
Hidrólisis ácida con ácido diluido	<ul style="list-style-type: none"> -Incremento de la superficie activa -Alto grado de reacción -Alteración en la estructura de la lignina -Mejora la digestibilidad de la celulosa haciendo más susceptible frente a la hidrólisis 	<ul style="list-style-type: none"> -Baja eliminación de la lignina -Formación de inhibidores -Requiere de posterior neutralización con una sal básica y su posterior eliminación
Hidrólisis ácida con ácido concentrado	<ul style="list-style-type: none"> -Eliminación completa de la estructura de la celulosa -Alto grado de reacción -Incremento de la superficie activa -Altera la estructura de la lignina 	<ul style="list-style-type: none"> -Formación de inhibidores -Utilización de ácidos corrosivos, lo que incrementa los costes. -Recuperación de ácidos
Hidrólisis alcalina	<ul style="list-style-type: none"> Solubilización de las hemicelulosas y separación de la lignina -Pérdida de cristalinidad de la celulosa -No necesita de temperaturas y presiones altas 	<ul style="list-style-type: none"> -Muchas de las bases utilizadas se convierten en sales y quedan incorporadas. -Altos tiempos de reacción (días).
Organosolv	<ul style="list-style-type: none"> -Despolimerización de la lignina y hemicelulosa -Alta selectividad recogiendo las tres fracciones -La lignina se consigue libre de contaminantes -Alta penetración en el material 	<ul style="list-style-type: none"> -Formación de inhibidores -Eliminación de reactivos con sistemas de alto coste
Tratamientos biológicos	<ul style="list-style-type: none"> -Degradación de la lignina y la hemicelulosa -Requiere muy poca energía, bajo coste -Sin requerimientos de químicos -Baja formación de inhibidores 	<ul style="list-style-type: none"> -Proceso lento (10-14 días) -Baja tasa de deslignificación y degradación
Tratamiento con microondas	<ul style="list-style-type: none"> -Incrementa la superficie activa -Reduce la cristalinidad de las celulosas y se produce una degradación parcial de la lignina -Bajos tiempos de reacción -Alta eficiencia -No se producen inhibidores -Bajo coste de operación y bajo capital de inversión en el equipo -Mejora el proceso posterior de hidrólisis enzimática mejorando la digestibilidad. -Calentamiento uniforme, homogéneo y directo -Incrementa la porosidad 	<ul style="list-style-type: none"> -Puntos calientes -Alta intensidad de energía

Para el diseño de un proceso en el marco de la biorrefinería, no es necesario elegir únicamente un tratamiento de cada etapa, si no que se pueden combinar varios pretratamientos con diferentes procesos de separación o purificación.

La razón por la que se pueden utilizar varios pretratamientos es para conseguir mejores resultados, mejorando la gestión del consumo de energía y reduciendo de esta forma, la cantidad de productos necesarios para el proceso.

Después de analizar las ventajas y los inconvenientes de cada pretratamiento, el elegido para el proceso es el de microondas, pues es con el que se consigue un mayor rendimiento de extracción y requiere tiempos de tratamiento cortos.

Debido a la necesidad de desarrollar un crecimiento sostenible, cada vez se necesitan pretratamientos más eficientes, con menores costes y sin la utilización de productos químicos y es en este ámbito donde la tecnología de microondas está ganando terreno.

Las **microondas** son una **tecnología emergente** y está ganando mucho interés frente al calentamiento convencional. En este tipo de tecnología el calentamiento se produce por conducción térmica desde fuera a dentro, de esta forma se producen gradientes de temperatura en la sustancia a calentar pudiendo quedar la parte interior a una temperatura inferior y sobrecalentar la parte externa. Sin embargo, utilizando la tecnología de microondas, el calentamiento es uniforme para toda la sustancia. Además, a medida que va aumentando la temperatura, el calentamiento se va haciendo cada vez más eficiente de forma que esta variable, actúa como un catalizador (López-Linares y col., 2019).

El agua contenida en la biomasa lignocelulósica, es altamente receptiva de las microondas, de forma que el calentamiento por microondas, produce el fraccionamiento de la fibra debido al rápido y directo calentamiento originado.

Muchos de los pretratamientos tienen la desventaja de producir ciertas sustancias o tóxicos que actúan como inhibidores de las siguientes etapas de la biorrefinería, que impiden la hidrólisis o la fermentación. Sin embargo, con el calentamiento con microondas, sucede todo lo contrario. Por una parte, no se producen inhibidores de etapas posteriores, y por otra, mejora la etapa posterior de hidrólisis enzimática ya que aumenta la porosidad del material incrementando la superficie de reacción o superficie activa y mejora la digestibilidad (Alvira y col., 2010; Chen y col., 2010).

La simplicidad de esta tecnología se traduce en unos menores costes tanto de operación como de inversión inicial comparado con otras tecnologías.

Pero la principal ventaja del calentamiento con microondas, son sus cortos tiempos de reacción. Por ejemplo, las condiciones óptimas de un

pretratamiento con microondas, en el que se fraccionaba bagazo de cerveza para la producción de biobutanol, fueron de 192,7°C y 5,4 min. Bajo estas condiciones se consiguió una recuperación de 43 g de azúcares fermentables/100 g BSG (López-Linares y col., 2019).

Con el pretratamiento con microondas de caña de azúcar con 1% NaOH y 600 W seguido de una hidrólisis enzimática, se consiguió una recuperación de azúcares de 0,665g/1g. Si se añade 1% H₂SO₄, se consigue 0.83g/g en solo 4 minutos de reacción (Binod y col., 2012; Mitami y col., 2011).

Se produce una reducción de tiempos de reacción necesarios, de forma que se reduce la energía requerida del proceso con directa repercusión en la reducción de costes e impacto medioambiental.

Una limitación de esta tecnología es que la mayoría de experimentos se han realizado con microondas, pero no de flujo continuo, sin embargo, existen estudios recientes que muestran la posibilidad de llevar a cabo un microondas de flujo continuo para la producción de bioetanol con biomasa forestal (Feng y Chen, 2008).

Para cerrar la brecha entre la investigación de laboratorio y la escala industrial, nuevas tecnologías deben probarse y demostrarse a la hora de hacer un dimensionamiento. En la figura 13 se indica un microondas industrial a escala piloto.



Figura 13: Microondas a escala piloto (Fuente y autores: Merino-Pérez y col)

**4 DIMENSIONAMIENTO
DEL MICROONDAS PARA
EL TRATAMIENTO DE
MATERIA
LIGNOCELULÓSICA**

4 DIMENSIONAMIENTO DEL MICROONDAS PARA EL TRATAMIENTO DE MATERIA LIGNOCELULÓSICA

Antes de abordar el dimensionado del equipo, se va a llevar a cabo un análisis exhaustivo de los parámetros más importantes en el diseño. En primer lugar, se abordará en qué consiste la tecnología de microondas, mediante un breve fundamento teórico, estableciendo el mecanismo por el que tiene lugar el calentamiento, las partes que componen el reactor de microondas, incluyendo los aspectos de control de temperatura y presión, etc.

4.1 Fundamento teórico de la radiación de microondas

Las microondas son ondas electromagnéticas formadas por frecuencias entre 0.3 y 300 GHz, es decir con longitudes de onda entre 1cm y 1 m. Se encuentran entre el infrarrojo y la radiofrecuencia en el espectro como muestra la figura 14. A medida que vamos de izquierda a derecha, la energía va disminuyendo, aumentando su longitud de onda por tanto disminuyendo su frecuencia.

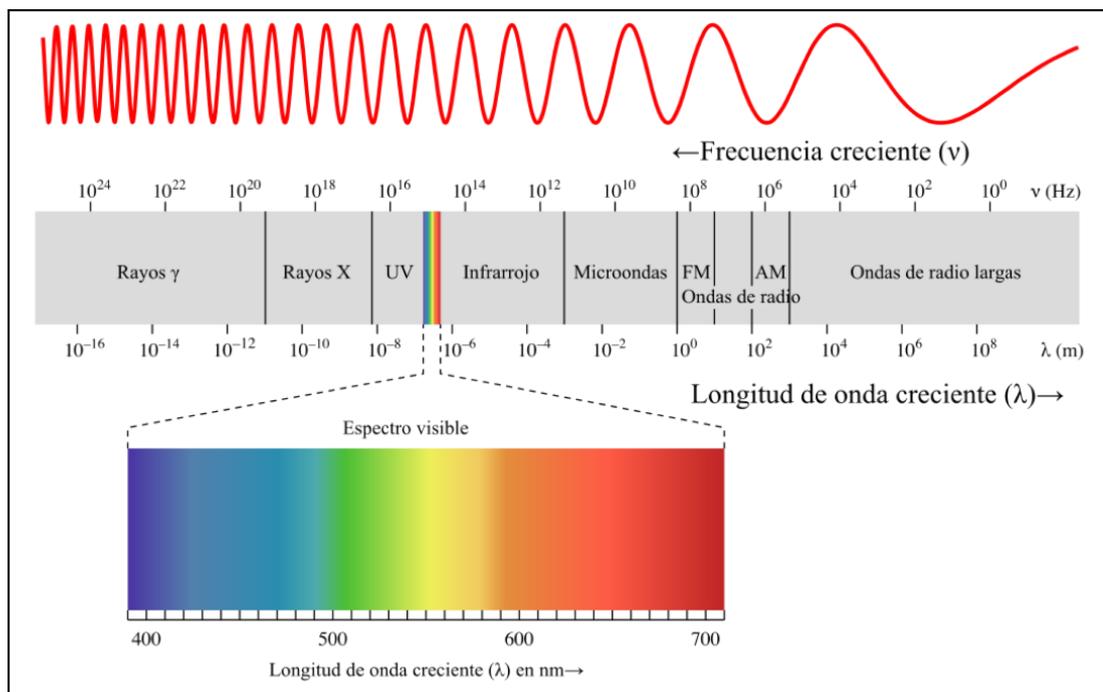


Figura 13: Espectro electromagnético con el espectro visible ampliado (Fuente: Philip Ronan)

En cuanto a la energía asociada a cada tipo de onda electromagnética, la tabla 14, compara las microondas con otras radiaciones mostrando que las microondas tienen una baja energía asociada (Nuchter y col., 2004).

Radiation	Frequency (Hz)	Energy (eV)	Bond type	Energy (eV)
Gamma	3.0×10^{20}	1.24×10^6	C-C	3.61
X	3.0×10^{19}	1.24×10^5	C=C	6.35
Ultraviolet	1.0×10^{15}	4.1	C-O	3.74
Visible	6.0×10^{14}	2.5	C=O	7.71
Infrared	3.0×10^{12}	0.012	C-H	4.28
Microwave	2.45×10^9	0.0016	O-H	4.80
Radiofrequency	1.0×10^6	4.0×10^{-9}	Hydrogen bond	0.04

Tabla 14: Energía asociada de cada tipo de onda electromagnética (Fuente: Nutcher y col.2004)

4.2 Fenómeno de calentamiento

La gran ventaja de las microondas en cuanto se refiere a calentar materia orgánica, es la capacidad de generar un calentamiento rápido y efectivo del medio, por tanto, las reacciones químicas son llevadas a cabo en un menor tiempo, con mejores resultados y con mayor selectividad.

La energía es uniformemente disipada a través del material o biomasa, debido a la inducción de radiación, por tanto, generándose una conversión directa de energía electromagnética en calor (Hassan y col., 2018). Esta transformación o generación de calor se produce principalmente a dos mecanismos: la rotación dipolar y la conducción iónica. La rotación dipolar es una interacción en la que las moléculas polares intentan alinearse sobre sí mismas para adaptarse a la oscilación del campo eléctrico de las microondas. Esta rotación produce una transferencia de energía por fricción molecular.

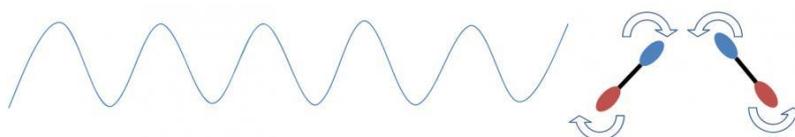


Figura 15: Mecanismo de rotación dipolar (<http://www.ub.edu/talq/es/node/247> 12/2019)

La conducción iónica es un proceso similar al de rotación dipolar, solo que este, se produce en iones libres en la disolución y que en presencia del campo eléctrico intentan reorientarse de manera análoga. La consecuencia es un supercalentamiento localizado de forma instantánea. Los dos mecanismos de calentamiento, muestran la dependencia que presentan sobre las propiedades dieléctricas de los reactantes (Merino-Perez y col., 2015; Chen y col., 2017).

Como ya se ha indicado anteriormente, la utilización de microondas genera un calentamiento eficiente y homogéneo sin la generación de grandes gradientes de temperatura que impidan el control del proceso. En la figura 16, se compara el calentamiento convencional con el calentamiento con microondas.

En el caso de calentamiento convencional, el flujo de calor y el flujo de masa son opuestos, mientras que en el calentamiento por microondas ambos flujos son concurrentes. La superficie de la biomasa en un calentamiento convencional es muy alta mientras que, con microondas, es relativamente fría. Debido a este flujo rápido, los gases generados se liberarán rápidamente, y a una superficie menos caliente, el calentamiento por microondas es menos propenso a producir segundas reacciones que puedan generar productos no deseados.

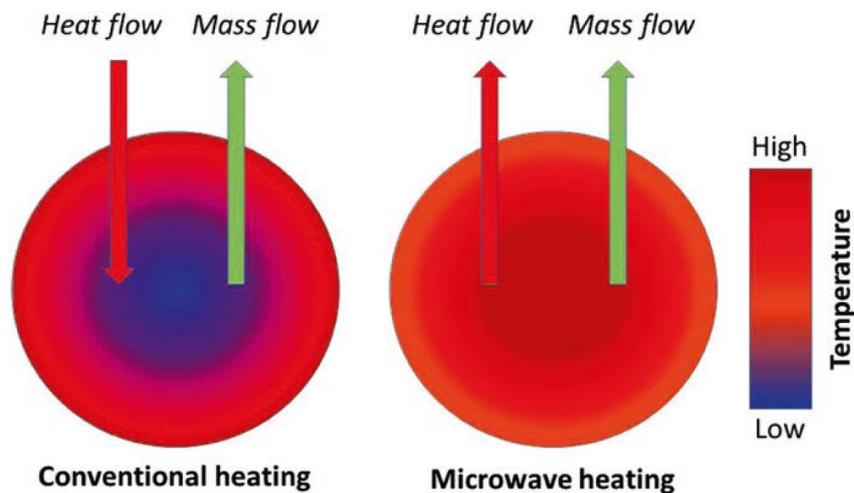


Figura 16: Ilustración del gradiente de temperatura y flujo de masa en una sección cilíndrica de madera sometida a calentamiento convencional y calentamiento por microondas (Fuente: De Souza, 2015)

4.3 Propiedades dieléctricas de los materiales

Las propiedades dieléctricas de la biomasa, afectará directamente a las características del calentamiento generado por las microondas. La variable más importante es la tangente de pérdidas ($\tan \delta$), la cual representa la habilidad de para convertir radiación electromagnética en calor a una temperatura y una frecuencia. Se obtiene mediante el cociente entre la constante dieléctrica (ϵ') entre el factor de pérdidas (ϵ'').

$$\tan (\delta) = \epsilon'' / \epsilon'$$

A su vez, la permitividad es una variable compleja que se puede escribir como:

$$\epsilon = \epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon' * (1 - \tan \delta)$$

Cuanto mayor sea la tangente de pérdidas, mayor y más rápido será el calentamiento generado. El valor de la tangente de pérdidas no está directamente relacionado con la constante dieléctrica, el agua por ejemplo puede tener una gran constante dieléctrica pero no necesariamente una tangente de pérdidas grande, comparada con otras sustancias como indica la figura 17. Es importante destacar que el calentamiento por microondas depende de más variables como, por ejemplo, la profundidad de penetración.

Solvent	$\tan \delta$ (at 2.45 GHz, 20 °C)	Dielectric constant (ϵ')
Ethylene glycol	1.350	37.4
Methanol	0.659	32.6
2-Butanol	0.447	18.4
Acetic acid	0.174	6.2
Water	0.123	80.4
Acetonitrile	0.062	37.5
Acetone	0.054	21
Toluene	0.040	2.38
Hexane	0.020	1.88

Figura 17: Tangente de pérdidas de distintos disolventes (Fuente: De Souza, 2015)

En función de la tangente de pérdidas, los disolventes pueden ser clasificados en 3 categorías: alta ($\tan \delta > 0.5$), media ($0.1 < \tan \delta < 0.5$) y baja ($\tan \delta < 0.1$). Esta tangente de pérdidas depende de la temperatura y de la frecuencia. Para el agua a una frecuencia de 2.45 GHz ambos factores, ϵ'' y ϵ' descienden con la temperatura. A temperaturas elevadas, el factor de pérdidas (ϵ'') es casi cero (Figura 18), por lo que es relativamente difícil calentar el agua a temperaturas elevadas comparados con otros solventes (Kappe y col., 2009).

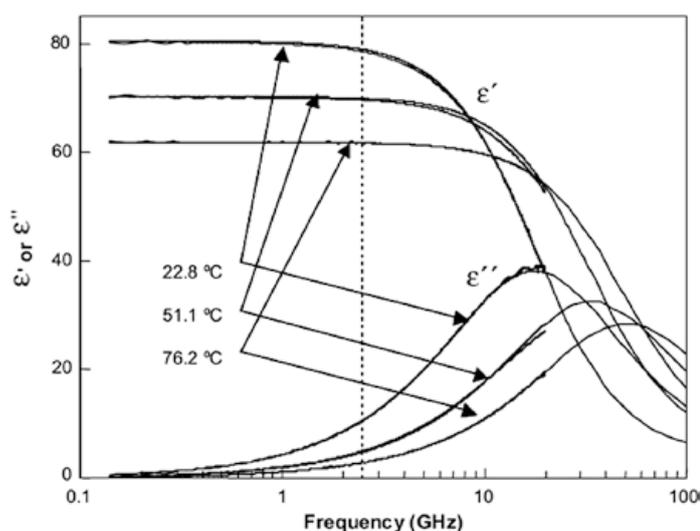


Figura 18: Constante dieléctrica y factor de pérdidas del agua en función de la frecuencia y la temperatura (Fuente: Kappe y col., 2009)

Sin embargo, el agua, es un buen absorbente de las microondas y es utilizado para incrementar la absorción de la biomasa lignocelulósica, no obstante, también se consume energía en evaporar esta agua. Existen estudios que revelan que, si se introduce la mezcla con un demasiado elevado porcentaje de agua, se reduce el factor positivo que este produce en la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) (26). De esta forma, la mezcla agua y biomasa debe mantenerse en proporciones que optimicen el proceso equilibrando las ganancias de absorción de microondas, pero teniendo en cuenta las pérdidas de energía por evaporación del agua. Por ejemplo, Koubaa y col., estudiaron las propiedades dieléctricas de 4 especies de madera canadiense en función del porcentaje de disolución, temperatura y frecuencia. La tangente de pérdidas a 24 °C y 2.47 GHz fue 0.06 y 0.25 para muestras con 0 y 4 % de humedad, respectivamente (Koubaa col., 2008).

4.4 Monitorización de Temperatura y Presión en los microondas

El control por temperatura, permite al operador mantener la temperatura deseada o óptima del proceso, midiendo la temperatura y por lo tanto mandando la señal a la fuente de energía o magnetron para generar mayor o menor intensidad de microondas. Puesto que es un proceso con realimentación, se necesita una medición rápida y precisa para asegurar una eficaz monitorización de esta.

En general, la mayoría de microondas tienen un sensor de infrarrojos (IR) calibrado, el cual mide la temperatura en la superficie del vaso o tubo, y asumen que la temperatura en el interior de la biomasa es la misma que la de la superficie. La temperatura en la superficie del vaso, está directamente afectada por el flujo de aire de su alrededor y no reflejará la temperatura real dentro de la mezcla.

Sin embargo, existe un método o sistema más fiable (± 2 °C) de monitorizar la temperatura, el uso de sensores internos de fibra óptica (FO) los cuales están en contacto con la mezcla en el interior del vaso (Figura 19).

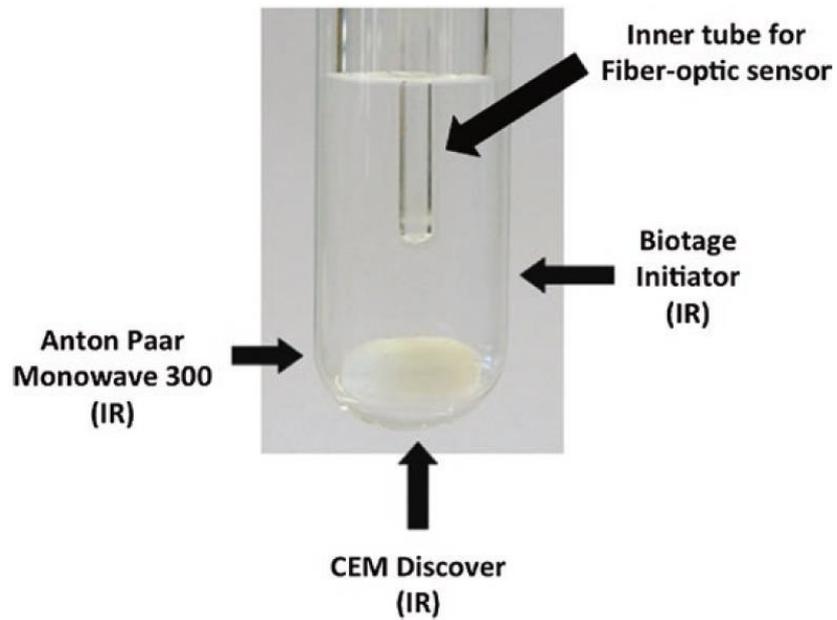


Figura 19: Sensores de infrarrojos (IR) y sensores de fibra óptica (FO) (Fuente: Kappe y col., 2009)

La figura 20 muestra un calentamiento controlado por IR y a su vez se ha colocado un sensor de fibra óptica, para conocer la temperatura real que se está produciendo en cada instante. Observamos que la temperatura real es mayor que la medida por IR.

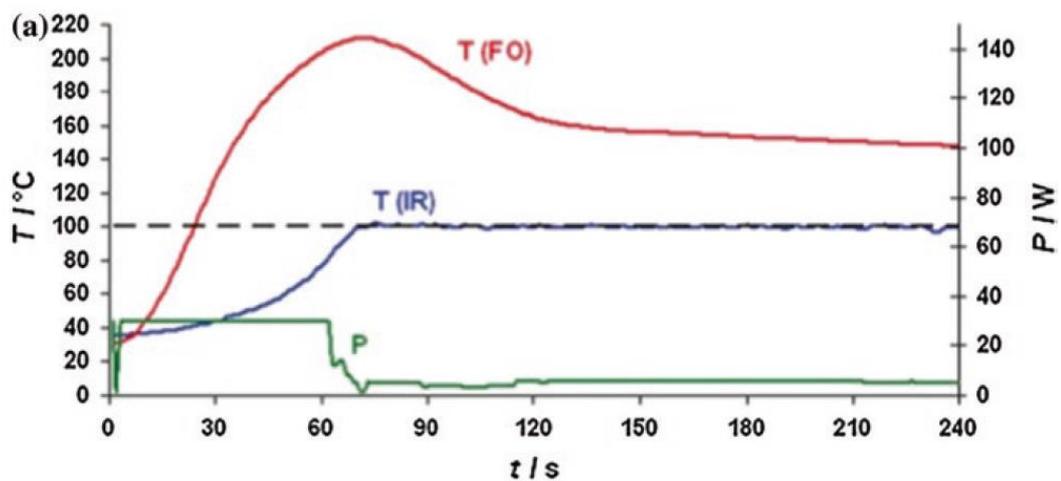


Figura 20: Perfil de temperaturas medidas por IR, OF en un calentamiento de líquidos iónicos mediante microondas (Fuente: Kappe, 2008)

Un cambio en la temperatura del proceso, puede provocar grandes influencias en el producto obtenido, pudiéndolo quedar inutilizado o generando productos indeseados. Por lo tanto, la monitorización y control de la temperatura es un factor muy relevante en la operatividad del proceso.

Un horno o reactor de microondas necesita la incorporación de sensores para la monitorización del proceso. Temperatura, presión, poder reflejado y absorbido, así como de sensores con cámaras térmicas. Muchos de estos sensores están dedicados a garantizar la seguridad midiendo continuamente el nivel de microondas para detectar posibles fugas.

La información global del proceso, puede ser extraída midiendo la presión, y normalmente, esta suele ser más fácil de medir, debido a que esta no suele variar mucho a lo largo del proceso continuo. Los típicos sensores suelen ser piezoeléctricos o membranas, y pueden ser utilizados siempre que estén colocados en una zona que no perturbe el proceso y no estén afectados por el campo electromagnético. También se pueden utilizar fibras ópticas como las que se usan para medir temperatura, pero en este caso medirían la presión.

4.5 Elementos Pasivos de Calentamiento (PHE)

Los elementos de calentamiento pasivo son una alternativa para aquellas sustancias que presentan una baja absorción de las microondas ($\tan \delta < 0.1$), fueron introducidos en 2006 para aumentar la absorción de estas sustancias transparentes a las microondas (Kremsner y Kappe, 2006; Kappe, 2013). Están formados por cerámica de carburo de silicio, sustancia la cual presenta una fuerte absorción de las microondas. Esta sustancia resiste temperaturas de hasta 2,700 °C y con un mínimo coeficiente de dilatación.

Estos elementos pasivos absorberán las microondas produciendo calor y transmitiéndolo a la mezcla mediante conducción. También se pueden utilizar vasos de este material, pero en este caso el control de temperatura se realizaría en el interior de él, ya que, si no, mediría una temperatura muy superior a la de la mezcla (Figura 21).



Figura 21: Elementos pasivos de calentamiento: a) fragmento de PHe, b) tubo de 10 ml (Fuente: De Souza, 2015)

4.6 El reactor de microondas

Un reactor de microondas, está principalmente constituido por una fuente de microondas, un magnetrón o más reciente, un generador de estado sólido. Este está conectado a la línea de transmisión que transmite la radiación hacia una cavidad metálica donde se encuentra el reactor.

Los tubos o vasos donde se encuentra la biomasa, están formados por materiales transparentes a la radiación de las microondas. Suelen estar compuestos por borosilicato de cuarzo o polímeros transparentes a la radiación como politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón), PTFE-TFM (o Dyneon™, modified PTFE modificado para tener una mayor resistividad térmica y química) o Polietereetercetona (PEEK) (Leonelli y Veronesi, 2015). Hay que tener cuidado a la hora de escoger el material, ya que hay que cerciorarse de que sea transparente. En otros casos suelen estar formados por cerámica de carburo de silicio para actuar como elementos pasivos y calentar la biomasa.

Otros componentes importantes son los dedicados a variar la impedancia.

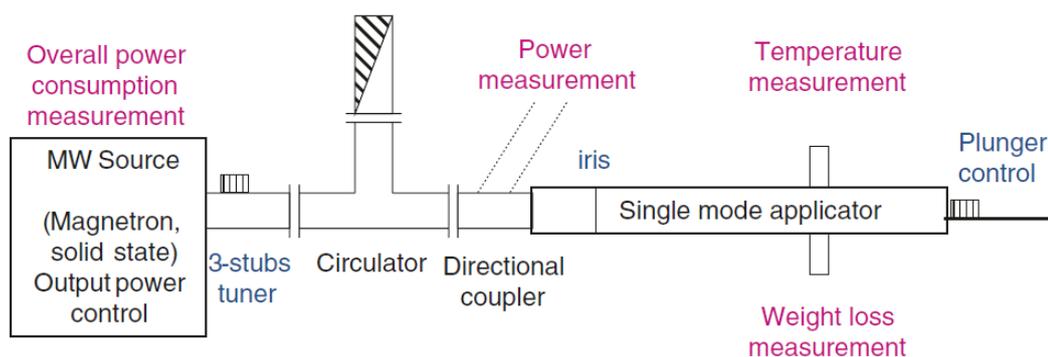


Figura 22: Esquema de un sistema de microondas monomodal (Fuente: Leonelli y Veronesi, 2015)

Componentes como el sintonizador o el iris (Figura 22), sirven para ajustar la impedancia para proporcionar la máxima transferencia de energía entre el generador y la carga. Puede ser inductiva, capacitiva o resistiva.

4.7 Diseño y selección de la cavidad

El diseño o selección de la cavidad va a caracterizar en gran medida el tipo de microondas a utilizar. Es importante conocer si el proceso es continuo o por lotes. Muchas veces la elección se encuentra entre seleccionar y adaptar un

microondas o diseñar uno nuevo. En ambos casos, se requiere de un profundo análisis

4.7.1 Multimodales, monomodales y estructuras radiantes

Las cavidades de los microondas pueden ser multimodales, monomodales o estructuras radiantes:

4.7.1.1 Multimodales

Se caracteriza por tener varios puertos por los que se inducen microondas a la carga o a la biomasa. Normalmente los microondas multimodales suelen ser más simples y relativamente baratos. Su principal ventaja es que puede

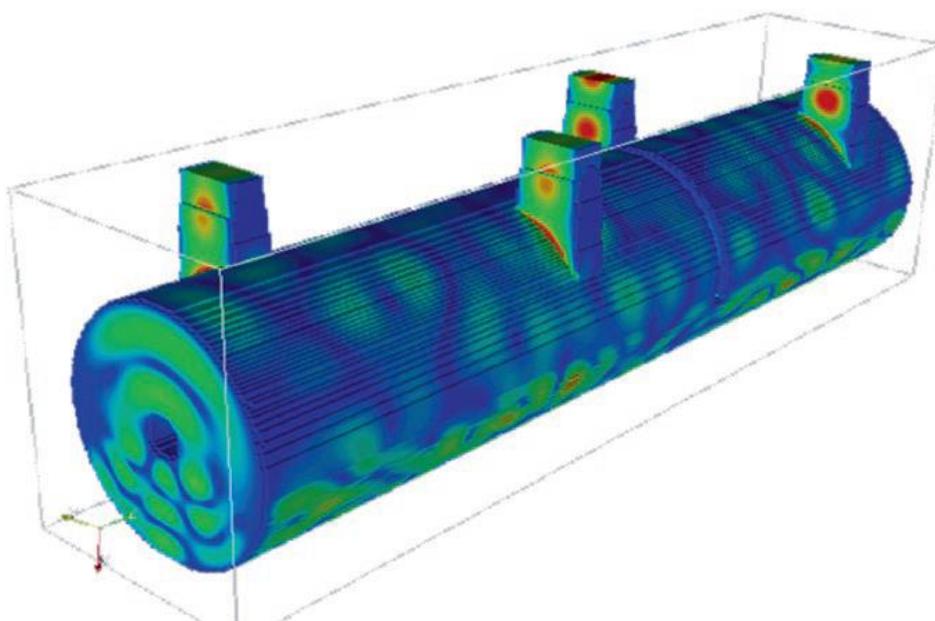


Figura 23: Ejemplo de Un microondas multimodal con 4 puertos para pirólisis, mostrando la distribución del campo electromagnético (Fuente: Veronesi y col., 2010)

construirse de grandes dimensiones y pueden procesar un gran volumen de material (Figura 23). Se pueden utilizar agitadores o rotadores para aumentar la homogenización del calentamiento, pero aun utilizándolos, la no homogeneidad sigue existiendo.

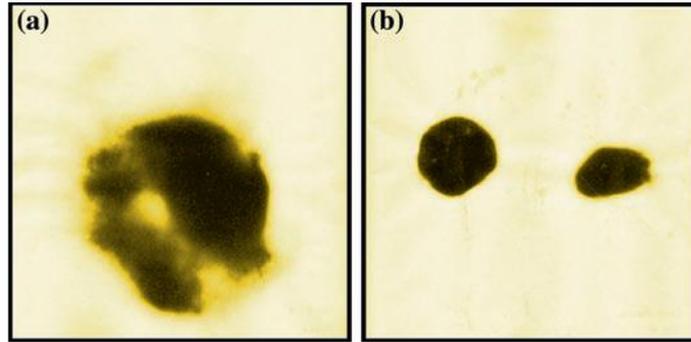


Figura 24: Imágenes térmicas de un calentamiento con microondas a) con agitador, b) sin agitador
(Fuente: Veronesi y col., 2010)

4.7.1.2 Monomodales

Los microondas monomodales, por el contrario, producen un calentamiento homogéneo y la distribución del campo electromagnético es controlable. Son fáciles de construir y de conseguir la máxima eficiencia. El volumen que pueden procesar es mucho menor, pero como consecuencia la densidad de poder aumenta. Por una parte, esto se traduce en procesar una menor cantidad de material, pero por otra, el fenómeno de ruptura puede ocurrir produciéndose arcos o plasma.

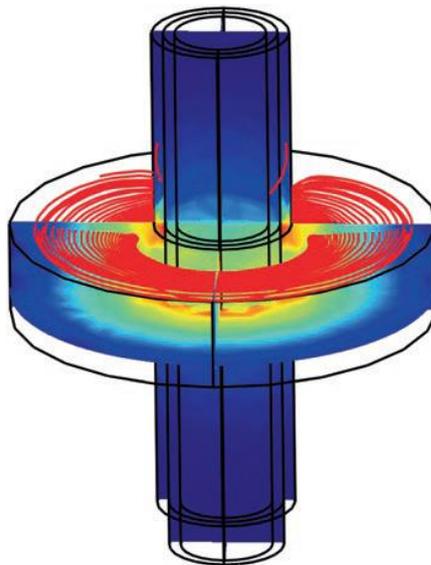


Figura 25: Ejemplo de un microondas monomodal con aplicador cilíndrico mostrando la distribución del campo electromagnético (Fuente: Leonelli y Veronesi, 2015)

4.7.1.3 Estructuras radiantes-hornos

Están diseñadas para generar un calentamiento homogéneo. Son menos sensibles a las variaciones de carga para las que están diseñadas comparadas con los microondas monomodales. Pueden tener grandes dimensiones y una estructura abierta, aunque esto puede generar problemas a la hora de blindar o reforzar el casco para prevenir fugas de radiación electromagnética.

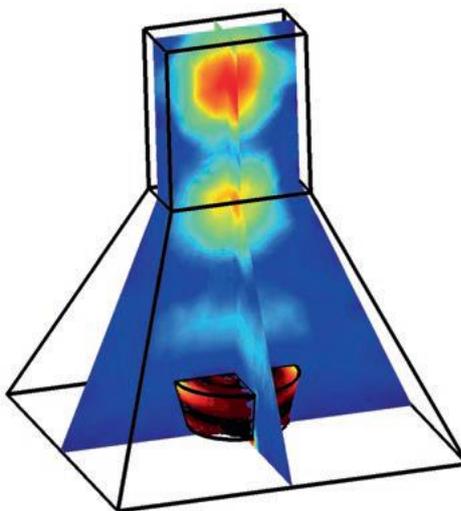


Figura 26: Ejemplo de una estructura radiante con una carga cilíndrica mostrando la distribución del campo electromagnético (Fuente: Leonelli y Veronesi, 2015)

Cada uno de estos tres tipos de cavidades presenta diferentes opciones para usar mono o multigeneradores (single feed o multi-feed, respectivamente). Los generadores de estado sólido, ofrecen la posibilidad de controlar la frecuencia y la fase de cada fuente de energía o generador, aumentando las posibilidades de un microondas asistido.

4.7.2 Reactores o fuentes de microondas

Otro factor que va a determinar las características del microondas y del proceso es como generar o distribuir las microondas. Una posible solución es usar un magnetrón o generador de estado sólido de gran potencia (Single-feed) con las ventajas de una fácil instalación y una alta eficiencia. Pero estos suelen tener problemas con la línea de distribución y con el poder reflejado.

Otra posible solución es la utilización de varios generadores (Multi-feed) de menor potencia, pero que convergen en la misma cavidad, pudiendo transmitir distintas frecuencias.

Sin embargo, poseé una gran desventaja, el conocido efecto llamado "cross-coupling" o acoplamiento entre puertos. Esto consiste en que parte de la energía o microondas de un puerto, se transmiten hasta otro puerto parcialmente reduciendo en gran medida la eficiencia global del sistema o incluso dañando el generador localizado en este último puerto.

No obstante, la acción de este efecto negativo depende de la carga a la que esté trabajando el microondas. Si se trabaja a plena carga, no se produce cross-coupling debido a que la carga absorbe toda la radiación, en cambio sí se encuentra trabajando con cargas parciales este efecto tendrá lugar (Vernososi y col., 2007). Para solucionar este efecto, se deben utilizar filtros para transformar la cavidad en distintos módulos independientes (Clemente y col., 2011).

4.8 Dimensionamiento del pretratamiento con microondas

4.8.1 Datos de partida

Para los siguientes cálculos, se tomará como base los datos experimentales del artículo publicado por López Linares y col., 2019, en el que se utilizó bagazo de cerveza como materia prima. El propósito de ese trabajo, era investigar la eficiencia de la microondas como pretratamiento del BSG, seguido de una etapa de hidrólisis enzimática para, posteriormente, someter a la fracción rica en celulosa hacer un proceso de fermentación ABE para la producción de biobutanol.

Se utilizó un microondas PRO SOLV 50 Hz con tipo de roto 16HF100 (Anton Paar GmbH, Austria, Europe). Este reactor está compuesto por dos magnetrones de 1000W con una potencia máxima de 1800W. El microondas funciona por lotes, no en continuo y cuenta con 16 vasos de 100 ml cada uno. Los ensayos se realizaron con una suspensión de la biomasa lignocelulósica al 10% (masa/volumen) y se analizaros diferentes rampas de calentamiento con distintos tiempos y temperaturas de operación. Estos datos experimentales fueron analizados mediante el programa Statgraphics Centurion XVIII, llegando a unos valores óptimos de operación:

- Temperatura de 192.7°C
- Tiempo de reacción de 5.4 min.

A partir de estos resultados, se plantea el dimensionado del equipo para una capacidad de procesamiento de 1 t/día de bagazo de cerveza. El pretratamiento se llevará a cabo con una suspensión de la biomasa al 10% masa/volumen

para garantizar su homogeneidad durante el pretratamiento. De esta forma, 10 toneladas diarias de agua acompañan a la tonelada de bagazo. El bagazo de cerveza, presenta generalmente un 80% de humedad, ya que proviene directamente de la industria cervecera, de forma que antes de su introducción al reactor de microondas se debe mezclar con la cantidad de agua necesaria para tener una concentración del 10% de bagazo de cerveza.

La densidad de este bagazo de cerveza seco es de alrededor de 250 kg/m³ (Lagüéns, 2018). El reactor va a trabajar a una presión impuesta por la temperatura de trabajo del reactor, llegando a temperaturas de 192.7°C. La presión debe asegurar que la temperatura de saturación del agua, sea superior en todo momento al valor de 192.7°C, de forma que no se produzca la evaporación de este y el agua permanezca siempre en estado líquido. Para una temperatura de 192.7°C, la presión de vapor es de 13.4 bar. Esta presión sería suficiente si las tuberías y el reactor fuesen ideales, pero en realidad, se produce una pérdida de carga o de presión que podría hacer que el agua cavitase. Por tanto, se propone una presión de operación de 15 bar, donde se irá produciendo una pérdida de carga a lo largo del reactor.

Para esa presión de 15 bares, la densidad del agua líquida es de 866.6 kg/m³ con una temperatura de saturación de 198.3°C.

4.8.2 Dimensionado del volumen del reactor

El reactor de microondas va a ser de flujo continuo y tubular. La densidad de la mezcla, por lo tanto, cumple la siguiente expresión:

$$\rho \text{ mezcla} = \sum x_i * \rho_i$$

x_i : Fracción másica del componente i

ρ_i : Densidad del componente i

$$x \text{ bagazo} = \frac{1}{1+10} = 0.0909 \quad x \text{ agua} = \frac{10}{1+10} = 0.9091$$

$$\begin{aligned} \rho \text{ mezcla} &= x \text{ bagazo} * \rho \text{ bagazo} + x \text{ agua} * \rho \text{ agua} = \\ &= 0.0909 * 250 + 0.9091 * 866.6 = \mathbf{810.54 \text{ kg/m}^3} \end{aligned}$$

Por otra parte, se debe conocer el volumen necesario del reactor para la capacidad de tratamiento deseada materia prima que tenemos que transformar. Se ha seleccionado un reactor tubular continuo, que trabaje con un modelo de flujo pistón. El cálculo del volumen de reacción necesario se

llevará a cabo a partir del tiempo de residencia que debe permanecer la mezcla en el interior del reactor y del flujo volumétrico de alimentación:

$$\tau = \frac{V}{\dot{v}}$$

$$V = \tau * \dot{v}$$

ζ = Tiempo de residencia = 5.4 minutos

V = Volumen del reactor

\dot{V} = Caudal o flujo volumétrico

Necesitamos calcular el flujo volumétrico o caudal:

$$\dot{v} = \frac{\dot{m}}{\rho_{mezcla}} = \frac{10 \cdot 10^3 \text{ kg/día}}{810.54 \text{ kg/m}^3} * \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = \mathbf{12,337.37 \text{ L/día}}$$

$$\dot{v} = \frac{12,061.27 \text{ L}}{\text{día}} * \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ horas}} * \frac{1 \text{ hora}}{60 \text{ min}} = \mathbf{8.57 \text{ L/min}}$$

$$V = 8.38 \frac{\text{l}}{\text{min}} * 5.4 \text{ min} = \mathbf{46.26 \text{ Litros}}$$

4.8.3 Potencia de calentamiento

A la hora de dimensionar el reactor de microondas, la potencia es el factor más importante, para que este lleve a cabo el proceso.

Como ya se ha dicho anteriormente, no existen en la actualidad plantas en las que se trate biomasa lignocelulósica mediante la tecnología de microondas a escala industrial. Tampoco existe en la bibliografía una teoría que te permita hacer un escalado teórico de la potencia necesaria en función de los parámetros del proceso. Por tanto, se va a realizar un dimensionado o escalado aproximado, teniendo en cuenta los datos de López Linares y col., 2019, así como de la bibliografía consultada en la que distintos fabricantes ofrecen distintos microondas de flujo continuo.

Si nos basamos en los datos de López Linares y col., 2019, este microondas, el cual funcionaba por lotes, conseguía tratar 16 vasos con 50 ml cada uno, en total 800 ml con una potencia media aplicada de 800 W durante 5.4 minutos. Suponiendo que este microondas fuese de flujo continuo, sería capaz de tratar 800 ml en 5,4 minutos, es decir un flujo de 148.15 ml/min. Este microondas posee dos magnetrones de 1000 W con una potencia máxima de 1800 W.

Un parámetro que nos puede servir para poder pasar de la escala de laboratorio a la escala industrial, aplicando semejanza, es la energía específica.

Aplicamos semejanza entre la escala de laboratorio y la escala industrial:

Energía específica escala laboratorio = \mathcal{E} laboratorio

Energía específica escala industrial = \mathcal{E} industrial

$$\mathcal{E} \text{ laboratorio} = \mathcal{E} \text{ industrial}$$

$$\mathcal{E} \text{ laboratorio} = \frac{P*t}{\dot{V}} = \frac{P*t}{\dot{V}} = \mathcal{E} \text{ industrial}$$

Al tener el mismo tiempo de reacción, el tiempo se cancela quedando:

$$\mathcal{E} \text{ laboratorio} = \frac{P}{\dot{V}} = \frac{P}{\dot{V}} = \mathcal{E} \text{ industrial}$$

$$\mathcal{E} \text{ laboratorio} = \frac{800 \text{ W}}{0.148 \text{ L/min}} = \frac{P \text{ industrial}}{8.57 \text{ L/min}} = \mathcal{E} \text{ industrial}$$

Despejando:

$$P \text{ industrial} = \frac{800 \text{ W}}{0.148 \text{ L/min}} * 8.57 \frac{\text{L}}{\text{min}} = 46.32 \text{ kW}$$

La potencia requerida, para trabajar en las mismas condiciones de operación que en López Linares y col., 2019, es de alrededor de 46 kW de potencia.

Si consultamos la bibliografía, nos encontramos con una gran variedad de flujos y potencia cuya relación varía bastante.

SAIREM ofrece una gama de versátiles reactores de flujo continuo asistidos por microondas, fáciles de integrar en una gran variedad de procesos y con capacidades que alcanzan muchos cientos de kilogramos por hora. Por

ejemplo, uno de los modelos que presenta es capaz de tratar 200 kg/h con una potencia de 75 kW y una frecuencia de 915 MHz. Es decir, este microondas presenta una mayor potencia para un flujo menor (3.33 kg/min).

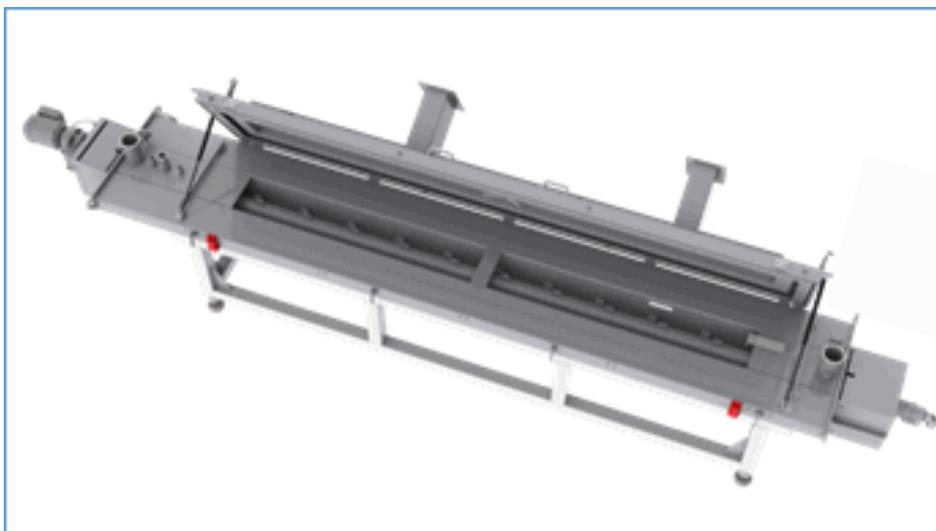


Figura 27: Ejemplo de microondas industrial desarrollado por SAIREM
(<https://www.sairem.com/microwave-radio-frequency-rf-products/microwave-chemistry/microwave-chemistry-industrial-process/>)

Por otra parte, Payakkawan et al. diseñaron un reactor que integra 10 magnetrones, con una potencia máxima de 8.5 kW, dentro de una cavidad cilíndrica con un volumen de 0.847 m³v, lo que permite procesar casi 60 toneladas de cáscara de coco por semana mediante un proceso de pirólisis (Payakkawan et al., 2014). En este proceso, se requiere más energía que en el pretratamiento propuesto en este trabajo, sin embargo, utilizan una potencia mucho menor y con un flujo bastante mayor.

Debido a la variabilidad de relación potencia-flujo en la bibliografía y debido a que no existe una teoría para calcular exactamente la potencia requerida, el cálculo aproximado de 46 kW se considera válido. Esta potencia puede que esté sobredimensionada debido a factores como concentración de varios campos de microondas en la misma cavidad o parámetros que varíen al pasar a una escala industrial.

4.8.4 Selección de parámetros y equipos

Como hemos calculado anteriormente, el volumen del reactor es de 0.04523m³. Al ser un reactor tubular de flujo continuo, el volumen estará repartido entre los distintos tubos. El diámetro de los tubos, determinará el volumen real del reactor, así como su disposición y distribución a lo largo del reactor.

El volumen del reactor cumple la siguiente expresión.

$$V = N * \frac{\pi * d^2}{4} * L$$

Donde N es el número de tubos que tiene el reactor, d es el diámetro de cada uno de los tubos por donde circulará la mezcla y L es la longitud de estos tubos.

El diámetro elegido para cada uno de estos tubos es de 10mm. Suficiente para que el BSG fluya con facilidad, pero no demasiado grande, ya que hay que tener en cuenta la profundidad de penetración de las microondas. Cuanto, mayor sea el diámetro de cada tubo, menor será la intensidad de las microondas a medida que estas vayan atravesando tubo a tubo.

Si suponemos que el reactor tiene un solo tubo de 10mm de diámetro, obtendremos la longitud necesaria de tubos de 10mm. Por lo tanto, despejando:

$$L = \frac{V * 4}{N * \pi * d^2}$$

Sustituyendo:

$$L = \frac{V * 4}{N * \pi * d^2} = \frac{4 * 0.04626}{1 * 3.14 * 0.01^2} = 589 \text{ metros}$$

En la Figura 27, se puede ver como la variación de los parámetros número de tubos y longitud de ellos, va a determinar tanto las características del flujo como el caudal que atraviesa cada uno de ellos.

LONGITUD MICROONDAS (m)	Nº TUBOS NECESARIOS	CAUDAL UNITARIO (m ³ /s)	VELOCIDAD (m/s)
4	147,3	9,48499E-07	0,0121
4,25	138,6	1,00778E-06	0,0128
4,5	130,9	1,06706E-06	0,0136
4,75	124,0	1,12634E-06	0,0143
5	117,8	1,18562E-06	0,0151
5,25	112,2	1,24491E-06	0,0159
5,5	107,1	1,30419E-06	0,0166
5,8	102,0	1,36928E-06	0,0174
5,75	102,4	1,36347E-06	0,0174
6	98,2	1,42275E-06	0,0181
6,25	94,2	1,48203E-06	0,0189
6,5	90,6	1,54131E-06	0,0196
6,75	87,3	1,60059E-06	0,0204
7	84,1	1,65987E-06	0,0211
8	73,6	1,897E-06	0,0242
9	65,4	2,13412E-06	0,0272
10	58,9	2,37125E-06	0,0302
15	39,3	3,55687E-06	0,0453
20	29,5	4,7425E-06	0,0604

Figura 28: Distintos valores de longitud y número de tubos del reactor de microondas.

Para cada distinta longitud de tubos, el número de tubos se calcula dividiendo la distancia total (589m) entre la longitud de cada tubo (4,5,6...etc.). El caudal se calcula dividiendo el caudal total de 8.57 L/min entre el número de tubos incorporados.

Debido a la distribución de los tubos y la intención de generar un reactor de microondas compacto, se ha elegido **102 tubos** con una longitud de **5.8 m** cada uno.

En cuanto al tipo de cavidad, es evidente que, para una aplicación industrial de gran volumen, la que presenta mayores ventajas es una cavidad tipo **multimodal o multi-mode**. La ventaja de presentar varios puertos es que se inducen microondas desde varios lugares, de forma que se aumenta la homogeneidad del calentamiento, así como la capacidad de volumen a procesar. El diseño de la cavidad es circular para tratar de conseguir la homogeneidad en el proceso deseada.

En cuanto a la generación de potencia se elegirá un diseño **multi-feed**, en el cual, se tendrán varios magnetrones que generarán la potencia de microondas

necesaria. Payakkawan y col., 2014, diseñaron un reactor formado por 10 magnetrones con una potencia máxima de 8.5 KW, en el cual trataban cáscara de coco mediante pirólisis (Payakkawan y col., 2014). Es importante distribuir homogéneamente esta potencia para asegurar la homogeneidad del proceso, por lo tanto, se distribuirán los magnetrones simétricamente a lo largo del reactor. Las microondas, se transmitirán transversalmente al reactor tubular.

En cuanto a la potencia de los magnetrones, el mercado ofrece una gran variedad de ellos con distintas potencias y rango de frecuencias para múltiples aplicaciones como procesos industriales, de defensa como radares o fines médicos como la radioterapia. Se han seleccionado 8 magnetrones de 6 kW cada uno para dar una potencia máxima de 48 kW. Las necesidades eran de 46 kW pero para mantener la duración de los componentes no es recomendable trabajar al máximo de potencia, y de esta manera se conseguiría tener un mayor margen de operación ante posibles cambios en las condiciones del proceso. La disposición de los magnetrones o fuentes de microondas a lo largo de los 5.8 metros de reactor, se llevará a cabo colocándolos de manera simétrica a unos 80 cm de separación cada uno.

En concreto se ha elegido el modelo YJ1600 CW MAGNETRON del fabricante NATIONAL ELECTRONICS y distribuidor Richardson Electronics (Figura 29). Sus principales características son, un rango de frecuencias de 2.45 hasta 2.47 GHz con una potencia de 6 KW. La ficha técnica detallada, se incluirá en los Anejos.



Figura 29: CW Magnetron YJ1600 (NATIONAL ELECTRONICS) de 6 kW
(<https://www.relltubes.com/products/Magnetrons/Magnetron-CW/YJ1600NL.html>)

Para potencias mayores, que no es el caso, se recomienda utilizar el modelo CWM-15S S-BAND CW MAGNETRON del fabricante L3HARRIS (Figura 30). Sus principales características son, una frecuencia de 2450 MHz con un rango de +/- 30 MHz, una potencia de 15 KW y una eficiencia del 72%. La ficha técnica detallada, se incluirá en los Anejos.



Figura 30: CW Magnetron YJ1600 (NATIONAL ELECTRONICS) de 15 kW
(<https://www2.l3t.com/edd/pdfs/datasheets/CWM-15S.pdf>)

En cuanto al material empleado en los tubos, deben estar hechos de un material transparente a las microondas. A su vez este material, tiene que resistir temperaturas de hasta 200°C y una presión de 15 bar. Los tubos estarán formados por borosilicato de cuarzo, la cual es muy resistente a estos parámetros. Se descartan materiales como PTFE o Teflón, PTFE-TFM o Dyneon™, ya que, a largo plazo, se acabarían por deteriorar. Por otra parte, el borosilicato de cuarzo resiste mejor la posibilidad de trabajar con ácidos diluidos, y, es más, como se ha mencionado anteriormente, se produce una autocatalización debido a que durante la aplicación de microondas se generan ácidos como el ácido acético.

En cuanto al aislamiento de las microondas y el aislamiento térmico, el reactor de microondas, tendrá en primer lugar una carcasa de metal que reflejará las microondas a modo de concentrar la potencia en los tubos. Como se puede ver en la Figura 30, esta primera carcasa estará aislada por su parte externa mediante lanas de vidrio.

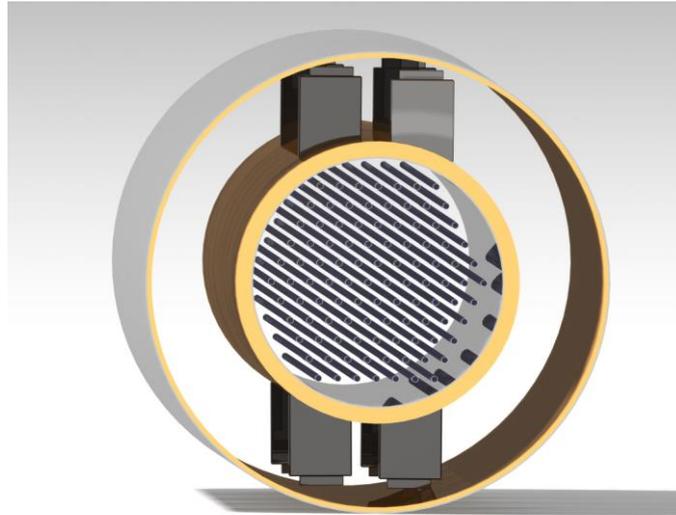


Figura 30: Renderizado del diseño 3D del reactor de microondas mediante el software CATIA (Vista 1)

Se recomienda utilizar mantas de asilamiento de la marca Rockwool, la cual distribuye muchos tipos de asilamiento para diferentes aplicaciones. En concreto, se ha elegido el modelo ProRox WM 950 para el asilamiento de esta primera carcasa, cuya ficha de descripción se incluirá en los Anejos. Se pueden añadir varias capas, hasta cumplir con el grosor establecido.



Figura 31: Vista del modelo ProRox WM 950 del fabricante Rockwool

El reactor, estará contenido en una segunda carcasa de mayor diámetro, la cual se puede ver que está al igual que la primera, reforzada con el mismo material. El grosor es mucho más fino, ya que, debido a la presencia de aire, no es necesario tanto aislante. A su vez, la eficiencia de la manta, está en la primera carcasa, ya que está en contacto con la cavidad donde se irradian microondas

Entre la primera y la segunda carcasa, pueden darse multiples diseños para aislar el reactor, como utilizar cámaras de aire con material aislante, pero de forma que se asegure el cumplimiento de la normativa de seguridad para

microondas incluido en la Norma UNE-EN-55011 y, por otra parte, también asilar térmicamente para reducir el gradiente de temperaturas, disminuyendo las pérdidas de exergía y calor disipado y, por tanto, aumentando el rendimiento del proceso.

Esta norma armonizada que en España regula los límites y métodos de medida de las perturbaciones radioeléctricas producidas por aparatos industriales es la UNE-EN-55011 y lleva por título: 'Equipos industriales, científicos y médicos. Características de las perturbaciones radioeléctricas. Límites y métodos de medición' (AENOR, 2011).

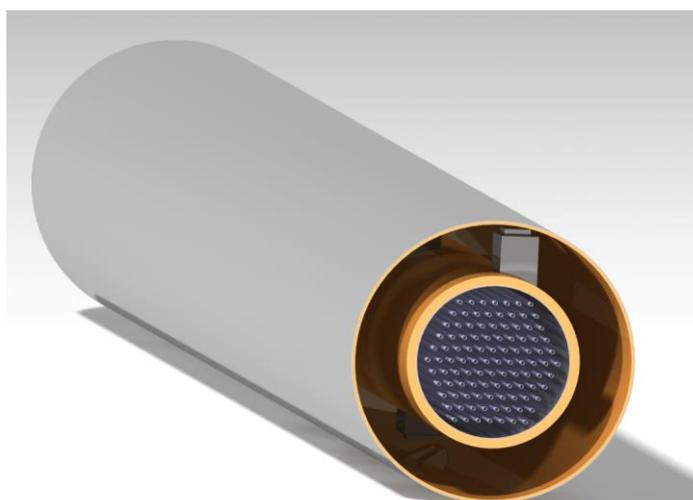


Figura 32: Renderizado del diseño 3D del reactor de microondas mediante el software CATIA (Vista 2)

En resumen, es un reactor de flujo continuo tubular con 102 tubos de una longitud de 5.8 m cada uno. El volumen del reactor tubular es de 46.26 litros y el volumen total del horno de microondas es de 2.53m³. El reactor trabaja a una temperatura máxima de operación de 192.3°C y a una presión de 15 bar. La mezcla de biomasa, permanece 5.4 min dentro del reactor, con un caudal de 8.57 L/min.

La cavidad es multimodal, ya que se transmiten microondas desde 8 puntos, situados simétricamente para asegurar la homogeneidad. En cada uno de estos puntos se encuentra un magnetrón de 6 kW, siendo la potencia máxima del microondas de 48 kW, por lo tanto, es un microondas multi-feed. En cuanto a los materiales, los tubos están compuesto por borosilicato de cuarzo, la carcasa exterior es de aluminio, pero la interna es de acero. Esta cavidad está asilada térmicamente y frente a la radiación de microondas con manta de fibra de vidrio. Para consultar más datos dimensionales consultar los anejos vista en alzado y perfil y ficha técnica del reactor.

5 ANALISIS ECONÓMICO

5 ANÁLISIS ECONÓMICO

En primer lugar, cabe destacar, ante la situación de que, en este proceso de pretratamiento, no se genera ningún producto comercializable, por tanto, este apartado de análisis económico, solo tratará de analizar y reducir los gastos del proceso de adquisición y explotación del equipo.

Se va a utilizar el método factorial de Lang, el cual genera una estimación de los costes de inversión en el desarrollo del proyecto de una planta de nueva concepción, por medio de extrapolación de costes de aquellos equipos más significativos. De esta forma, se puede expresar el coste de una planta como un múltiplo del coste de todo el equipo base. A este término de proporcionalidad se le denominó, factor de Lang cuyo valor depende de si la planta procesa sólidos, líquidos o ambos.

$$I = f_L \cdot \sum C_{DEL}$$

Al solo tener en cuenta el reactor de microondas, el coste será el coste del microondas.

Para determinar el coste de los principales equipos, se utiliza la expresión: $C_e = C \cdot S^n$, siendo C el coste unitario (se toma de la bibliografía para diferentes equipos, en este caso para reactores, C=15000 \$, S es el volumen del equipo en m³ y n un factor constante, en este caso 0,4. El coste debe actualizarse, teniendo en cuenta el IPC (a junio 2019, 1,276) y transformar a euros (aproximadamente 0.88 €/€ en junio 2019).

$$C = 15000$$

$$n = 0.4$$

$$S = 2.53$$

$$C_e \text{ total} = 0.88 * 10,276 * 15,000 * 2.53^{0.4} = \mathbf{24,415.9 \text{ €}}$$

Este coste total equivale al Total Purchase Cost (PCE). Una vez calculado el coste de los equipos, para el resto de utillaje, se utilizan los siguientes factores (Figura 33), que dependerán del PCE ya que estos factores son un porcentaje del PCE:

Table 6.1. Typical factors for estimation of project fixed capital cost

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

*Omitted for minor extensions or additions to existing sites.

Figura 33: Factores típicos para la estimación del coste capital

Entramos en la tabla, por la columna de fluido-sólido, ya que nuestro proceso trata bagazo de cerveza mezclado con agua, multiplicamos cada coeficiente por el valor del PCE para conocer cada valor (Figura 33).

Nº factor	Descripción factor	% (PCE)	Valor
f1	Equipment erection	0.45	10,987.2 €
f2	Piping	0.45	10,987.2
f3	Instrumentation	0.15	3,662.4 €
f4	Electrical	0.1	2,441.6 €
f5	Buildings, process	0.1	2,441.6 €
f6	Utilities	0.45	10,987.2 €
f7	Storages	0.2	4,883.2 €
f8	Site development	0.05	1,039.2 €
f9	Ancillary buildings	0.2	4,883.2 €

TOTAL	52,494.2 €
--------------	-------------------

Estos factores tienen en cuenta el, equipo, tubería, instrumentación, componentes eléctricos, construcción y proceso, utilidades, almacenamientos, desarrollo del sitio y edificios auxiliares. Si sumamos el total de todos estos costes al PCE, obtendríamos el PPC Total Physically Plant Cost.

$$PPC = PCE + (f1 + \dots + f9) = 24,415.9 + 52,494.2 = 76,910.1 \text{ €}$$

Para calcular el total de inversión de capital, tenemos que añadir otros 3 costes que dependen del PPC, los porcentajes los cogemos de la misma figura XX.

Nº factor	Descripción factor	%	Valor
f10	Design and Engineering	0.25	19.227.7 €
f11	Contractor's fee	0.05	3.845.5 €
f12	Contingency	0.1	7.691.0 €

TOTAL	30,764.0 €
-------	------------

Estos factores tienen en cuenta el, diseño y la ingeniería honorarios de la contingencia y la contingencia. Si sumamos el total de todos estos costes al PPC, obtendríamos el Total Investment Cost o Fixed capital (FC), es decir el total de capital necesario en la etapa de diseño e instalación.

$$Fixed\ capital = PPC + (f10 + f11 + f12) = 107,674.1 \text{ €}$$

Además, tenemos en cuenta el working capital, es decir tener un 0.05% más de dinero en efectivo para aumentar la liquidez y tener un mayor fondo de maniobra:

$$Capital\ Total = 107,674.1 * (1 + 0.05) = 113,057.8 \text{ €}$$

Necesitamos una inversión inicial de 113,057.8 €. Es un valor asumible, para la cantidad de materia prima que es capaz de procesar.

En el siguiente apartado, se van a calcular los costes de explotación utilizando los valores de la figura XX, de manera similar al apartado anterior.

Table 6.6. Summary of production costs

<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 =		$\frac{\text{Annual production cost}}{\text{Annual production rate}}$

Figura 34: Factores típicos para la estimación del coste de explotación

Primero calculamos los costes que no dependen sobre otros costes:

Calculamos el coste de las materias primas:

Materias primas	Carga (kg/d)	Precio (€/kg)	Precio (€/d)	precio (€/año)
BSG	1000.00	0.02 €	20.00 €	6,000.00 €
agua	10000.00	0.003 €	32.16 €	9,648.00 €

Si se trabajan 300 días al año.

Total €/día	52.16 €
Total €/año	15,648.00 €

Calculamos utilities, es decir suministros como luz o gas, en nuestro caso solo electricidad. Suponiendo un precio de 0.12€/kWh:

POTENCIA REACTOR (kW)	PRECIO (€/kWh)	COSTE DIARIO (24 horas)	COSTE ANUAL (300 días)
46.32	0.12	133.40 €	40,020.48 €

Los costes de embalaje y transporte, a menudo suelen ser depreciables.

Suponiendo que se necesita un operario que supone para la empresa un coste de 11€/hora:

Nº Trabajadores	Coste/hora (€/h)	Coste/día (€/d)	Coste/año (€/año)
1	11.00	264.00 €	79,200.00 €

Las siguientes tablas muestran los costes (1-12) una vez ya conocidos los datos necesarios para calcularla (1,3,4,6, FC)

Costes variables:

1. Raw materials	15,648.00 €
2. Miscellaneous materials (10% maintenance)	1,076.7 €
3. Utilities	40,020.48 €
4. Shipping and packaging	0.00 €
Subtotal costes variables	56,585.02 €

Costes fijos:

5. Maintenance (10% FC)	10,767.4 €
6. Operating labour	79,200 €
7. Laboratory costs (20% Operating labour)	15,840 €
8. Supervision (20% Operating labour)	15,840 €
9. Plan overheads (50% Operating labour)	39,600 €
10. Capital charges (10% FC)	10,767.4 €
11. Insurance (1% FC)	1,076.7 €
12. Local taxes(2% FC)	2,153,5 €
11. royalties (1% FC)	1,076.7 €
Subtotal costes fijos	176,321.8 €

Sumando los costes fijos y variables obtenemos los costes directos de producción (CDP).

Costes directos de producción (CDP)	233,067,0 €
--	--------------------

Costes indirectos:

14. Sales expense (20% CDP)	46,613.4 €
15. General overheads (20% CDP)	46,613.4 €
16. Research and Development (20% CDP)	46,613.4 €

Sub total costes indirectos	139,840.2 €
------------------------------------	--------------------

Sumando los costes indirectos a los costes de producción, obtenemos el coste de producción anual:

Coste de producción anual	372,907.2 €
----------------------------------	--------------------

Los resultados de ambos costes generales han sido:

Capital Total	113,057.8 €
Coste de producción anual	372,907.2 €

Los costes de capital o de implantación del reactor son bastante bajos, en cambio tenemos un alto gasto en la producción debido a la mano de obra de operación, hemos supuesto que siempre va a estar un operario controlando el microondas, pero un software de control de proceso, también puede hacerlo. Por otra parte, el coste de electricidad anual no es demasiado elevado. De esta manera conseguiremos ahorrar costes.

6 RAZONAMIENTOS Y CONCLUSIÓN

6 RAZONAMIENTOS Y CONCLUSIÓN

Se ha llevado a cabo la selección y dimensionamiento de una tecnología verde de pretratamiento que permite el fraccionamiento eficaz de la biomasa lignocelulósica, con un bajo coste energético y de consumo de reactivos.

En primer lugar, se ha realizado un análisis exhaustivo de las tecnologías de pretratamiento existentes, tanto de tipo mecánico como físico-químico y biológico, analizando las ventajas e inconvenientes de su utilización y, seleccionando finalmente la tecnología de microondas, debido a su menor consumo energético, menor consumo de reactivos, así como por las condiciones más suaves de pretratamiento frente a otras tecnologías como explosión de vapor, ozonolisis, etc.

Asimismo, se ha llevado a cabo un análisis de los principales parámetros de operación, tomando como base la información bibliográfica disponible, así como resultados experimentales, lo que me ha permitido abordar un dimensionamiento preliminar de un reactor de microondas y, seleccionar un equipo comercial existente.

Finalmente, se ha llevado a cabo una evaluación económica preliminar de coste que tendría la instalación. Para ello se toma como base el método factorial de Lang, ampliamente utilizado en la evaluación económica de procesos químicos industriales en etapa de diseño

Este trabajo fin de grado, ha alcanzado los objetivos inicialmente propuestos, ya que se ha dimensionado una instalación de pretratamiento con microondas, para el procesado de 1 t/d de un subproducto de origen agroindustrial, como es el bagazo de cerveza. El equipo presenta unas dimensiones de 2.53 m³ con forma cilíndrica, con diámetro de sección de 0.745m y una longitud de 5.8m.

Es un reactor de flujo continuo tubular con 102 tubos con una capacidad de hasta 46.26 litros. El reactor trabaja a una temperatura máxima de operación de 192.3°C y a una presión de 15 bar. La mezcla de biomasa, permanece 5.4 min dentro del reactor, con un caudal de 8.57 L/min.

La cavidad es multimodal, ya que se transmiten microondas desde 8 puntos, situados simétricamente para asegurar la homogeneidad. En cada uno de estos puntos se encuentra un magnetrón de 6 kW, siendo la potencia máxima del microondas de 48 kW, por lo tanto, es un microondas multi-feed. En cuanto a los materiales, los tubos están compuesto por borosilicato de cuarzo, la carcasa exterior es de aluminio, pero la interna es de acero. Esta cavidad está asilada térmicamente y frente a la radiación de microondas con manta de fibra de vidrio.

Finalmente, mediante el análisis económico o de costes, se obtuvieron unos costes de inversión inicial de 113,057 € frente a unos costes de producción anuales de 372,907.2 €.

La tecnología de microondas es un método prometedor en el marco de la biorrefinería, ya que es viable y verde. Debemos tratar de reducir costes en la explotación del mismo para poder traer instalaciones a escala industrial.

7 BIBLIOGRAFÍA

7 BIBLIOGRAFÍA

AENOR (2011). Norma Española UNE-EN 55011. Límites y métodos de medida de las características relativas a las perturbaciones radioeléctricas de los aparatos industriales, científicos y médicos (ICM) que producen energía en radiofrecuencia.

Ali, Z., Anjum, F.M. and Zahoor, T. (2007). Production of Lactic Acid from Corn Cobs through Fermentation by *Lactobacillus Delbruekii*. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, 50, 408-410.

Alvira, P., Tomás-Pejo, E., Ballesteros M and Negro, M. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Biores Technol* 101:4851–4861

Alvira, P., Tomas-Pejo, E., Ballesteros, M. and Negro M.J. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review, *Bioresour Technol*, 101 4851-4861.

B.H. Shanks, Conversion of Biorenewable Feedstocks: New Challenges in Heterogeneous Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 10212-10217.

Balat, M. (2011), Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway. A review, *Energy Convers. Manage.*, 52 858-875.

Barroso Casillas, M. (2010). Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería, Universidad Politécnica de Madrid-Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Forestal, Madrid

Beer statistics 2017 edition. The Brewers of Europe. <https://brewersofeurope.org/uploads/mycms-files/documents/publications/2017/Statistics-201712-001.pdf> (10/10/2019)

Bienkowski, P., Ladisch, M., Narayan, R., Tsao, G. and Eckert, R. (1987). Correlation of glucose (dextrose) degradation at 90 to 190 °C in 0.4 to 20% acid. *Chemical Engineering Communications*, 51 (1-6): 179-192.

Binod, P., Satyanagalakshmi, K., Sindhu, R., Janu, KU., Sukumaran, RK. and Pandey A. (2012). Short duration microwave assisted pretreatment enhances the enzymatic saccharification and fermentable sugar yield from sugarcane bagasse. *Renew Energy* 37:109–116

Bohdan Volynets, Farhad Ein-Mozaffari and Yaser Dahman (2017), Biomass processing into ethanol: pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing, *Rev. De Gruyter*, 6: 1-22

Börnke, F. and Broer, I. (2010). Tailoring plant metabolism for the production of novel polymers and platform chemicals, *Current Opinion in Plant Biology*. 13 354-362.)

Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K.B. and Ramakrishnan S. (2011). Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review, *Enzyme Res.*,

Buchanan, BB., Grissem, W. y Jones, RL (2000). *Bioquímica y biología molecular de plantas*. Rockville, Maryland: Sociedad Americana de Fisiólogos de Plantas.

Bulushev D.A. and Ross J.R.H. (2011) Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review, *Catal. Today*, 171 1-13.

Carvalho F., Esteves M. P., Parajó J. C., Pereira H. and Gírio F. M. (2004). Production of oligosaccharides by autohydrolysis of brewery's spent grain. *Bioresource Technology*, 91: 93-100.

Cater M., L. Fanel, Malovrh S. and Logar R.M. (2015). Biogas production from brewery spent grain enhanced by bioaugmentation with hydrolytic anaerobic. *Bioresour Technol.* 186 261–269

Chang, VS, Burr, B. and Holtzaple, MT. (1997). Lime pretreatment of switchgrass. *Appl Biochem Biotechnol*; 63–65:3-19.

Chen, S.S., Maneerung, T., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S. and Wang, C.-H. (2017). Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts, *Chem. Eng. J.* 328 246–273.

Chen. C., Aita, G. and Boldor D. (2010). Enhancing enzymatic digestibility of sweet sorghum by microwave-assisted dilute ammonia pretreatment, vol 5. *American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting*, pp 3750–3754

Clark, J. H., Luque, R. and Matharu, A. S. (2012). Green Chemistry, Biofuels and Biorefinery. *Annual Review of Chemical Biomolecular Engineering*, 3: 183 207.

Clemente-Fernández, FJ., Monzó-Cabrera, J., Pedreno-Molina, JL., Lozano-Guerrero, AJ. and Díaz-Mordillo, A. (2011). Crosscoupling reduction in multifeed multimode microwave heating cavities by means of inner doubly corrugated filters. In: *Proceedings of the 13th international conference on microwave and high frequency heating, AMPERE 2011, Toulouse (F)*

Coca, M., Peña, M. and González, G. (2007). "Kinetic study of ozonization of molasses fermentation wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 149, 364-370.

Communication from the commission to the European parliament, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions. Innovating for Sustainable Growth: A Bioeconomy for Europe. COM, 2012, 60 final.

De Souza, R.O.M.A. (2015). Theoretical Aspects of Microwave Irradiation Practices. in: Z. Fang, R.L. Smith, X. Qi (Eds.), *Production of Biofuels and Chemicals with Microwave*, E-Publishing Inc., New York, pp. 3–16.

Dieter Klemm, Heublein, B., Fink, H.-P and Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Angewandte Chemie International Edition*. 44 3358 – 3393.

Duff, S. J. B. and Murray, W. D. (1996). Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review. *Bioresource Technology*, 55: 1-33.

Fang, H., Deng, J. and Zhang, T. (2011). Dilute acid pretreatment of black spruce using continuous steam explosion system. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 163: 547-557.

Feng L. and Chen Z. (2008). Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids. *J Mol Liq* 142:1–5

Fengel, D. and Weniger, G., (1984). *Wood: Chemistry. Ultrastructure. Reactions*. De Gruyter, Berlin.

Fillaudeau, L., Blanpain-Avet, P. and Daufin, G. (2006) Water, Wastewater and Waste Management in Brewing Industries. *Journal of Cleaner Production*, 14, 463-471. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.01.002>

G.I.d.E.s.e.C.C. (IPCC), *CAMBIO CLIMÁTICO 2013 Bases físicas*, (2013).

Galbe, M. and Zacchi, G. (2002). A review of the production of ethanol from softwood. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59: 618-628.

García-Cubero, M.T., González-Benito, G., Indacochea, I., Coca, M. and Bolado, S. (2009). "Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw." *Bioresource Technology* 100, 1608-1613.

García-Cubero, M.T., Palacín, L.G., González-Benito, G., Bolado, S., Lucas, S. and Coca, M. (2012). "An analysis of lignin removal in a fixed bed reactor by reaction of cereal straws with ozone." *Bioresource Technology* 107, 229-234

- Garrote, G., Domínguez, H. and Parajó, J. C. (1999). Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 1101-1109.
- Garrote, G., Domínguez, H. and Parajó, J. C. (2002). Autohydrolysis of corncob: study of nonisothermal operation for xylooligosaccharide production. *Journal of Food Engineering*, 52: 211-218.
- González-Muñoz, M. J., Rivas, S., Santos, V. and Parajó, J. C. (2013a). Aqueous processing of Pinus pinaster Wood: Kinetics of polysaccharide breakdown. *Chemical Engineering Journal*, 231: 380-387
- Gupta, M., Abu-Ghannam, N. and Gallagher, E. (2010). Barley for Brewing: Characteristic Changes during Malting, Brewing and Applications of Its By-Products. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 318-328. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00112.x>
- Hassan S.S., Williams, G.A. and Jaiswal, A.K. (2018). Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 262 310–318
- Himmel, M.E. (2008). Biomass Recalcitrance: Deconstructing the Plant Cell Wall. Forioenergy. BlackwellPub., Oxford. <http://dx.doi.org/10.1002/9781444305418>
- Hsu, T. A. (1996). Handbook on Bioethanol, Production and Utilization. Pretreatment of biomass. Cap. 10, Pp: 179-212. *Taylor and Francis, Washington DC*.
- Itoh H, Wada M, Honda Y and Kuwahara M. (2003). Bioorganosolve pretreatments for simultaneous saccharification and fermentation of beech wood by ethanolysis and white-rot fungi. *J Biotechnol*; 103:273–80.
- K.M. Lynch, E.J. Steffen, E.K.J. (2016) Arendt, Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health, *Inst. Brew.* 122 (553–568)
- Kamm, B. and Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 64 137-145.
- Kappe CO. (2013). Unraveling the mysteries of microwave chemistry using silicon carbide reactor technology. *Acc Chem Res* 46:1579–1587
- Kappe, CO. (2008). Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chem Soc Rev* 37:1127–1139
- Kappe, CO., Dallinger, D., Murphree SS. (2009). Practical microwave synthesis for organic chemists. *Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim*

- Kim SB, Yum DM and Park SC. (2000). Step-change variation of acid concentration in a percolation reactor for hydrolysis of hardwood hemicellulose. *Bioresour Technol*; 72: 289–94.
- Kim, HK and Hong, J. (2001). Supercritical CO₂ pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis. *Bioresour Technol*; 77:139–44.
- Koubaa, A., Perré, P., Hutcheon, RM. and Lessard J. (2008). Complex dielectric properties of the sapwood of aspen, white birch, yellow birch, and sugar maple. *Drying Technol* 26(5):568–578
- Kremsner, JM. And Kappe, CO. (2006). Silicon carbide passive heating elements in microwaveassisted organic synthesis. *J Org Chem* 71:4651–4658
- Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J. and Stroeve P. (2009). Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 3713-3729.
- Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H., Dale, B.E., (2005). Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1081-1099.
- Leonelli, C. and Veronesi, P. (2015). Microwave Reactors for Chemical Synthesis and Biofuels Preparation, in: Z. Fang, R.L. Smith, X. Qi (Eds.), *Production of Biofuels and Chemicals with Microwave, E-Publishing Inc.*, New York, pp. 17–40.
- Liu, S., Lu, H., Hu, R., Shupe, A., Lin, L. and Liang, B. (2012). A sustainable woody biomass biorefinery. *Biotechnology Advances*, 30: 785-810.
- López, F., García, J.C., Feria, M.J., Zamudio, M.A.M. y Pérez, A. (2010). *Biorrefinería de materiales lignocelulósicos Eucalyptus Globulus*, Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Experimentales Universidad de Huelva.
- McMillan, J. D. (1994). Enzymatic conversion of biomass for fuels production. Pretreatment of lignocellulosic biomass. *ACS Symposium Series*, 566: 292-324.
- Menon, V. and Rao, M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4): 522-550.
- Menon, V. and Rao, M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38 522-550.

- Merino-Perez, O., Martinez-Palou, R., Labidi, J. and Luque, R. (2015). Microwave-assisted pretreatment of lignocellulosic biomass to produce biofuels and value-added products, in: Z. Fang, R.L. Smith, X. Qi (Eds.), *Production of Biofuels and Chemicals with Microwave*, *E-Publishing Inc.*, New York, pp. 197–224.
- Mitami, T., Oyadomari, M., Suzuki, H., Yano, K., Shinohara, N., Tsumiya, T. and Sego, H., Watanabe, T. (2011). A feasibility study on a continuous-flow-type microwave pretreatment system for bioethanol production from woody biomass. *Nihon Enerugi Gakkaishi/J Japan Inst Energy* 90:881–885
- Morales de la Rosa, S. (2015). Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos, (Tesis doctoral), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.
- Morjanoff, P. J. and Gray, P. P. (1987). Optimization of steam explosion as a method for increasing susceptibility of sugar cane bagasse to enzymatic saccharification. *Biotechnology and Bioengineering*, 29(6): 733-741.
- Mussatto, S. (2009). Biotechnological Potential of Brewing Industry by-Products. In: Singh, N. and Nigram, P., Eds., *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilization*, Springer, Berlin, 313-326
- Mussatto, S.I. and Roberto, I.C. (2006). Chemical characterization and liberation of pentose sugars from brewer's spent grain, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 268–274.
- Nuchter, M., Ondruschka, B., Bonrath, W. and Gum A. (2004). Microwave assisted synthesis—a critical technology overview. *Green Chem* 6:128–141
- Palmarola-Adrados, B., Galbe, M. and Zacchi, G. (2005). Pretreatment of barley husk for bioethanol production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80: 85–91.
- Parajó, J. C., Garrote, G., Cruz, J. M. and Domínguez, H. (2004). Production of xylooligosaccharides by autohydrolysis of lignocellulosic materials. *Trends in Food Science & Technology*, 15: 115–120.
- Pérez, J., Muñoz-Dorado, J., Rubia, T.d.I. and Martínez, J. (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview, *International Microbiology*, 5 53-63.
- Rafiqul, I. S. M. and Mimi Sakinah, A. M. (2012). Kinetic studies on acid hydrolysis of Meranti Wood sawdust for xylose production. *Chemical Engineering Science*, 71: 431-437

Ragauskas, A.J., Williams, C.K., Davison, B.H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C.A., Frederick, W.J., Hallett, Jr J.P., Leak, D.J., Liotta, C.L., Mielenz, J.R., Murphy, R., Templer, R. and Tschaplinski, T. The path forward for biofuels and biomaterials, *Science*. 311 (2006) 484-489.

Regalbuto, J. (2010). An NSF perspective on next generation hydrocarbon biorefineries, *Computers & Chemical Engineering*, 34 1393-1396.

Rivas Siota, S. (2014). Valorización de hemicelulosas de biomasa vegetal (Tesis doctoral), Universidad de Vigo, Ourense,

Rojas-Chamorro J.A., Cara C., Romero I., Ruiz E., Romero-Garcia, Mussatto S.I. and Castro E. (2018). Ethanol production from brewers' spent grain pretreated by dilute phosphoric acid. *Energy Fuels* 32 5226–5233.

Romaní, A., Garrote, G., Ballesteros, I. and Ballesteros, M. (2013). *Second generation bioethanol from steam exploded Eucalyptus globulus Wood*. *Fuel*, 111: 66-74.

Roncero, M.B., Torres, A.L., Colom, J.F. and Vidal, T. (2003). "TCF bleaching of wheat straw pulp using ozone and xylanase. Part A: paper quality assessment." *Bioresource Technology* 87, 305-314.

Rughani, J. and McGinnis, GD. (1989). Combine rapid-steam hydrolysis and organosolv pretreatment of mixed southern hardwoods. *Biotechnol Bioeng*; 33:681–6.

Shatalov, A.A. and Pereira, H. (2008). "Arundo donax L. reed: New perspectives for pulping and bleaching. 5. Ozone-based TCF bleaching of organosolv pulps." *Bioresource Technology* 99, 472-478.

Shibamoto, T., Eiserich, J., Dinnauer, M. and Jennings, W. (1994). Thermally Generated Flavors. Maillard reaction products from microwave heating of model systems exploiting gas chromatographic variables. *ACS Symposium Series*, 543: 55-70.

Sivers, M. and Zacchi, G. (1995). A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine. *Bioresource Technology*, 51 (1): 43-52.

Stewart, D., Azzini, A., Hall, A. and Morrison, I. M. (1997). Sisal fibers and their constituent noncellulosic polymers. *Industrial Crops and Products*, 6: 17–26.

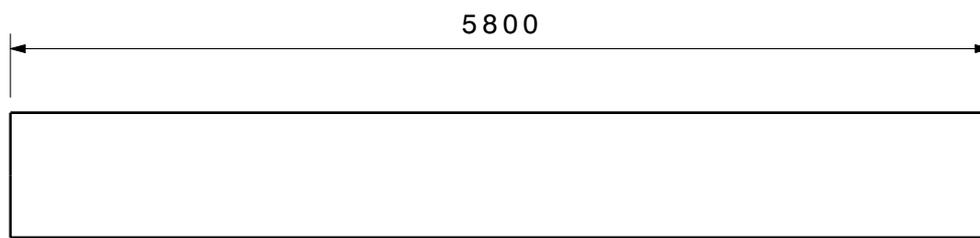
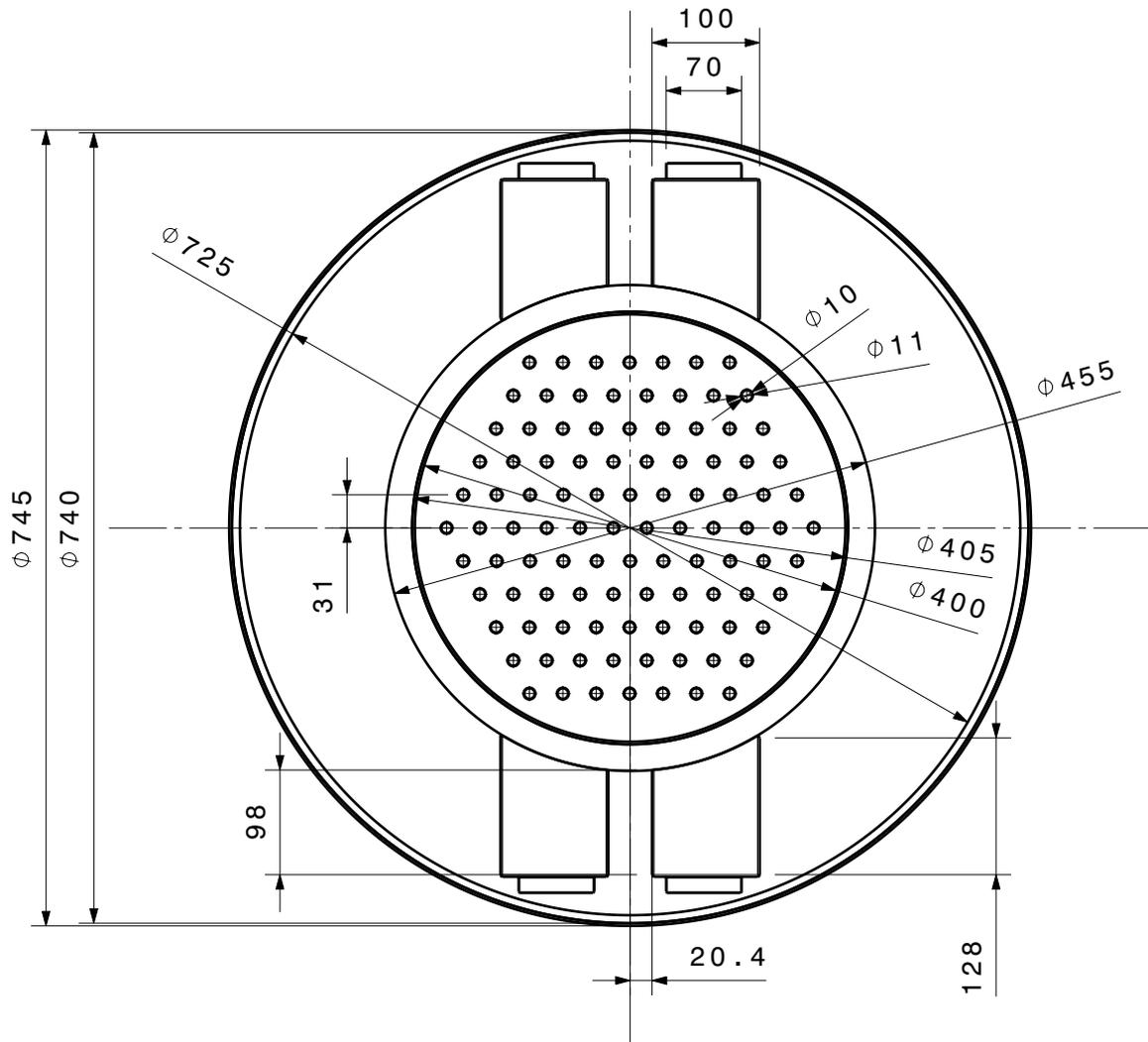
Sullivan, A. L. and Ball R. (2012). Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass. *Atmospheric Environment* 47: 133-141.

- Sun Y. and Cheng J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresour. Technol.*, 83 1-11.
- Sun, Y. and Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresour Technol*; 83:1-11.
- Taherzadeh, M. J. and Karimi, K. (2007). Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *Bioresources*, 2(3): 472-499.
- Takacs, E., Wojnarovits, L., Foldavary, C., Hargagittai, P., Borsa, J. and Sajo, I. (2000). *Radiat Phys Chem*; 57:339.
- Teymouri, F., Laureano-Perez, L., Alizadeh, H. and Dale, BE. (2005). Optimization of the ammonia fibre explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover. *Bioresour Technol*; 96:2014–8.
- Thring, RW., Chornet, E. and Overend R. (1990). Recovery of a solvolytic lignin: effects of spent liquor/acid volume ratio, acid concentrated and temperature. *Bimass*; 23:289–305
- Torget, R., Werdene, P., Himmel, M. and Grohmann, K. (1990). Dilute acid pre-treatment of short rotation woody and herbaceous crops. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 24-25: 115- 126.
- Veronesi, P., Leonelli, .C, Rosa, R. and Garuti, M. (2010). Microwave pyrolyzer for activated carbón production. In: Proceedings of international symposium on heating by electromagnetic sources, Padova, Italy, 18–21 May 2010, pp 321–327
- Veronesi, P., Leonelli, C., Moscato, U., Cappi, A. and Figurelli O. (2007). Non-incineration microwave assisted sterilization of medical waste. *J Microw Power Electromagn Energy* 40(4):211–218
- Viell, J., Harwardt, A. and Seiler, J. (2013). Marquardt, Is biomass fractionation by Organosolv-like processes economically viable? A conceptual design study, *Bioresour. Technol.*, 150 89-97.
- Wallis, A. F. A. and Wearne, R. H. (1985). Fractionation of the polymeric components of hardwoods by autohydrolysis-explosion-extraction. *APPITA Journal*, 38: 432 437.
- Zhang J. and Zang L. (2016). Enhancement of biohydrogen production from brewers' spent grain by calcined-red mud pretreatment, *Bioresour. Technol.* 209 73–79.

Zhao, X., Cheng, K. and Liu, D. (2009). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82: 815-827.

Zhu, JY and Pan, XJ. (2010). Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol: technology and energy consumption evaluation. *Bioresour Technol*;100:4992–5002.

Zhua, JY., Wang, GS., Pan, XJ and Gleisner, R. (2009). Specific surface to evaluate the efficiencies of milling and pretreatment of wood for enzymatic saccharification. *Chem Eng Sci*; 64:474–85.



Perfil
Escala: 1:45

AUTOR : MARIO DE LA PIEDRA COLINAS

FECHA: 12/12/2019



ESCALA 1:7

FORMATO:
A4

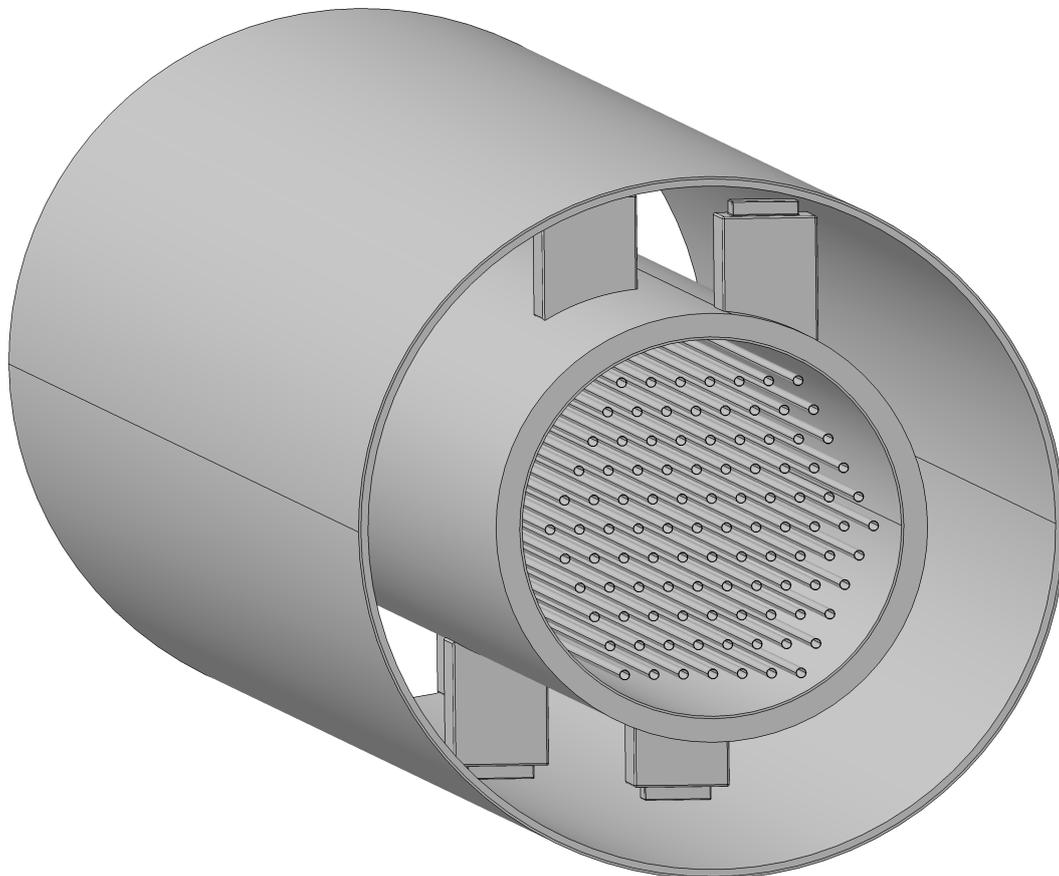


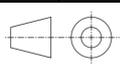
ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

DESCRIPCIÓN: VISTA DE PERFIL Y VISTA DE
ALZADO DE REACTOR TUBULAR CONTINUO DE
MICROONDAS

HOJA
1/1

FICHA TÉCNICA: REACTOR DE FLUJO CONTINUO TUBULAR DE MICROONDAS



POTENCIA: 8 x 6 kW YJ1600 CW MAGNETRON		VOLUMEN REACTOR TUBULAR = 0.04626 = 46.26 L	
POTENCIA MÁXIMA = 48 kW	LONGITUD 58000mm	VOLUMEN EXTERIOR 2.53 m ³	
DIMENSIONES DIÁMETRO 745mm	DIÁMETRO DE TUBO:10mm	Nº TUBOS: 102 x 5800mm	
AUTOR : MARIO DE LA PIEDRA COLINAS	FECHA: 15/12/2019	 VISTA 3D	FORMATO: A4
 ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES	MATERIALES: Carcasasa externa:aluminio Carcasa interna: acero Material asilante: Fibra de vidrio, tubos:borosilicato de cuarzo		HOJA 1/1

Description:

Packaged, metal-ceramic, water cooled continuous-wave magnetron with integral RF cathode filter intended for use in industrial microwave heating applications. The tube features a quick-heating cathode, high efficiency, and has a typical output power of 6 kW.

A packaged permanent magnet and an integrated electromagnet system allow accurate output power control and stabilization.

- **6.0 kW CW power output**
- **Integrated Electromagnet**
- **Water cooled anode**
- **Probe Output**



Characteristic Parameters:

ELECTRICAL

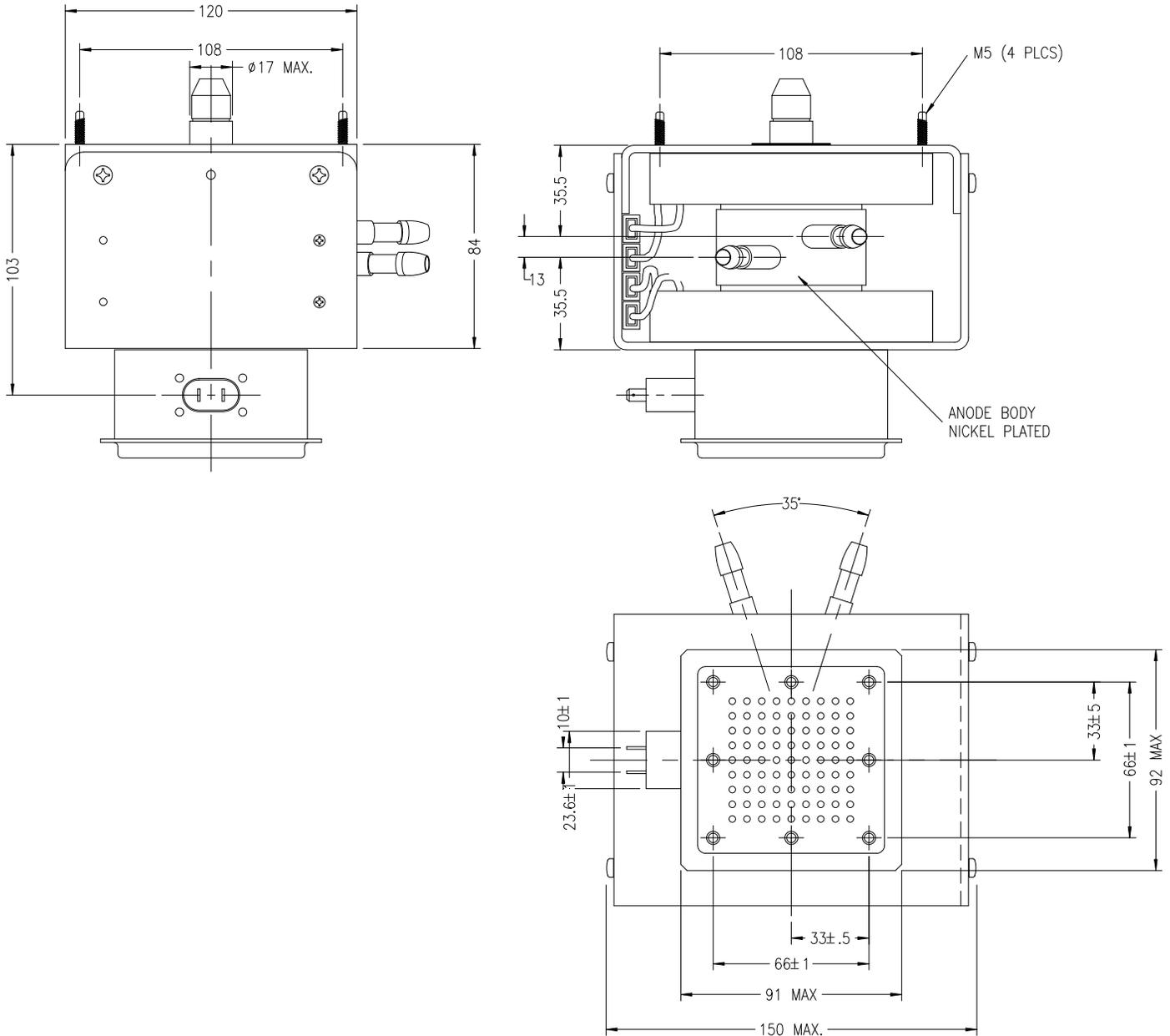
Operating frequency:	2.45 to 2.47 GHz
Power output:	6.0 kW (With Circulator)
Peak Anode voltage:	7.2 kV
Average Anode current:	1,150 mA
Filament voltage (standby):	5 Vac
Filament voltage (operation):	0.5 Vac
Load VSWR	≤1:1

MECHANICAL

RF launch type:	Into Rectangular waveguide
Net Weight:	9.6 lbs. (4.3 Kg)

**Made In The USA**

Outline Drawing:



Note: Unless otherwise noted, dimensions are nominal values in mm. Specifications subject to change without notice.

CWM-15S S-BAND CW MAGNETRON



The CWM-15S is a water-cooled, ceramic-metal, CW magnetron capable of delivering 15 kW of RF power into a matched load at 2450 MHz. It is intended for use in industrial microwave processing and dielectric heating applications.



KEY FEATURES

- 2450 MHz operation
- CW Power Output- 15kW
- 72% Efficiency, typical
- Water-cooled anode
- Coaxial launch into WR-430
- External electromagnet

SPECIFICATIONS

TYPICAL OPERATING CONDITIONS

Frequency	2450 MHz
Frequency Variation	+/- 30 MHz
CW Output Power	15 kW
Anode Voltage (at 15 kW)	12.6 kV
Anode Current	1.8 A
Efficiency	72%
Filament Voltage, standby	9
Filament Current, standby	48 A
Load VSWR	1.1:1
Anode Water Flow	2.6 gpm
Anode Cooling Temp	50° C
Cathode Air Flow	10 cfm
Dome Air Flow	20 cfm

ENVIRONMENT

Cooling (water flow, anode min.)	3.2 gpm
Cooling (air flow, cathode min.)	10 cfm
Cooling (air flow, dome min.)	20 cfm

MECHANICAL DESCRIPTION

RF Launch Type	Coaxial, into WR-430
Dimensions	See outline drawing
Weight	3.5 lbs, 1.59 Kg (max)

All voltages are subject to cathode.

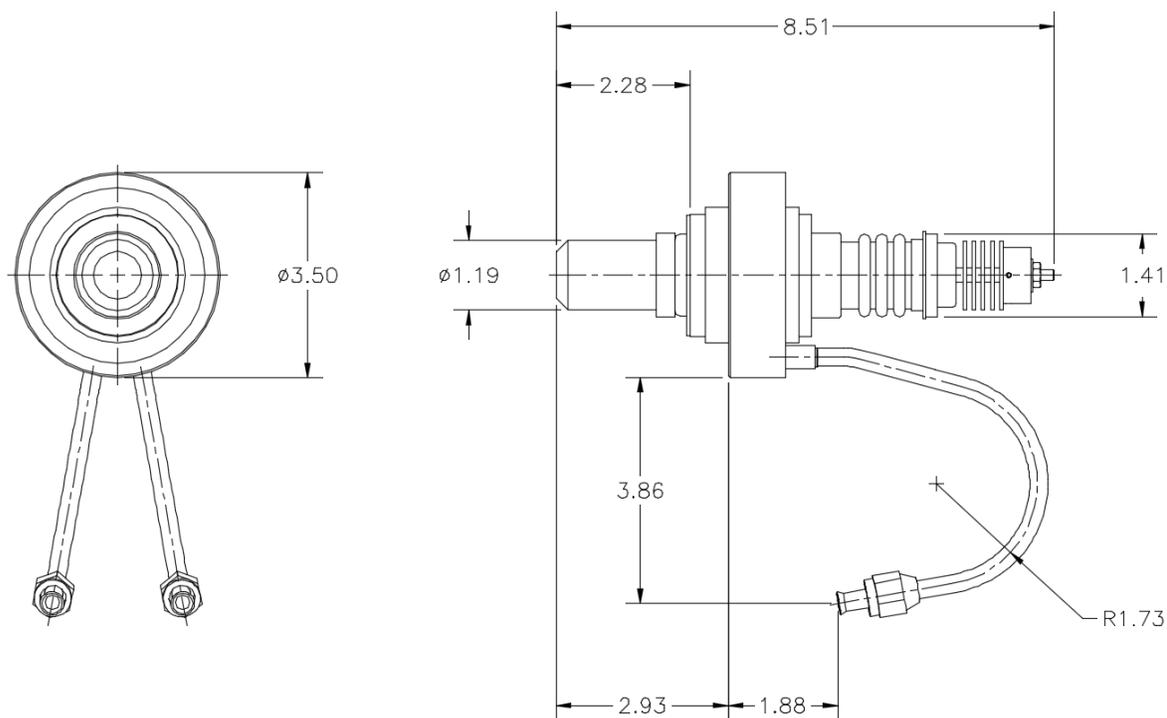
Specifications are subject to change without notice.

CWM-15S S-BAND CW MAGNETRON



SEE OUTLINE

(measurements in inches)



Please contact L3 Electron Devices for additional information, specific product requests, and/or requirements.

L3 Electron Devices

1035 Westminster Drive

Williamsport, PA 17701

570.326.3561

Toll free 888.861.1843

Fax: 570.326.2903

Email: EDD.Sales@L3T.com

This document consists of basic marketing information that is not defined as technical data under EAR Part 772. Data, including specifications, contained within this document are summary in nature and subject to change at any time without notice at L3 Technologies' discretion. Call for latest revision. All brand names and product names referenced are trademarks, registered trademarks, or trade names of their respective holders. Rev. Jan. 2017

ProRox® WM 950^{ES}

ProRox WM 950^{ES} is a lightly bonded stone wool mat stitched on galvanised wire mesh using galvanised wire. Stainless steel mesh, stainless steel binding wire and/or aluminium foil facing are available upon request. The wired mat is suitable for thermal acoustic insulation of industrial applications reaching high temperatures, such as industrial pipe work, boiler walls, furnaces and smoke ducts.



Product properties

Properties	Performance								Norms
Thermal conductivity at mean temperature	T_m (°F)	100	200	300	400	500	600	700	ASTM C177
	λ (BTU.in/hr.ft ² .°F)	0,27	0,34	0,42	0,53	0,64	0,75	0,86	
	T_m (°C)	38	93	149	204	260	316	371	
	λ (W/mK)	0,039	0,049	0,060	0,076	0,092	0,108	0,124	
Maximum use temperature	1,200 °F (650 °C)								ASTM C447
Linear Shrinkage	≤ 2% at 1,200 °F (650 °C)								ASTM C356
Reaction to fire	Surface burning characteristics Flame spread index = 0; Smoke development index = 0								ASTM E84
	Non-Combustible								IMO 2010 FTPC
Nominal density	5.0 lb/ft ³ (80 kg/m ³)								ASTM C167
Corrosion resistance	Evaluation on external stress corrosion cracking tendency of austenitic stainless steel = Passed								ASTM C692 / ASTM C795
	Chemical analysis for Cl ⁻ , F ⁻ , Na ⁺ , SiO ₄ ⁴⁻ : Results fall within acceptability limits of ASTM C795								ASTM C871 / ASTM C795
	Trace quantity of water leachable chloride ions: ≤ 10 mg/kg								EN 13468
Water vapour sorption	< 1% Weight								ASTM C1104
Water absorption	< 0.2 lb/ft ² (1 kg/m ²)								EN 1609

Compliance

- ProRox WM 950^{ES} wired mats fully comply with the requirements as set by internationally recognized standards like EN 14303, CINI 2.2.02, VDI 2055, ASTM C592-16 Type I, II.
- Above product properties reflect only to ASTM standards. Compliance and Performance according to European (EN) standards can be found on our website. Please contact our sales representatives for an extended list of approvals & certifications.

As ROCKWOOL has no control over insulation design and workmanship, accessory materials or applications conditions, ROCKWOOL does not warranty the performance or result of any installation containing ROCKWOOL products. ROCKWOOL's overall liability and the remedies available are limited by the general terms and conditions of sale. This warranty in lieu of all other warranties and conditions expressed or implied, including the warranties of merchantability and fitness for a particular purpose. ROCKWOOL Technical Insulation reserves the right to make necessary product changes at any time. Technical specifications are thus stated subject to change.