

**DESARROLLO DE UN MÉTODO DE PRETRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO
CONTINUO CON ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO, PARA LA PRODUCCIÓN DE
ETANOL LIGNOCELULÓSICO A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.**

NEILA MILENA MANTILLA BARBOSA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

DESARROLLO DE UN MÉTODO DE PRETRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO CONTINUO CON ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO, PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.

NEILA MILENA MANTILLA BARBOSA

**Trabajo de grado para optar el título de
Doctora en Ingeniería Química**

Director

Dr. Viatcheslav Kafarov

Doctor en Ciencias Técnicas

Codirectores

Dr. Edgar Fernando Castillo Monroy

Doctor en Ingeniería Química

M. Sc. Laura Liliana Garzón Fuentes

Magíster en Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A ti hija:

*Vive cada minuto de tu presente con ahínco y
sé feliz sin importar las circunstancias.*

Agradezco a mi esposo Fredy Mantilla, quien me acompañó pacientemente en este largo proyecto que emprendí, gracias por confiar en mí, por ser mi apoyo en todo momento y por ser la persona intachable que es. Gracias a mis padres por hacer de mi lo que soy ahora, por su constante apoyo en todos los aspectos de la vida y el amor brindado. Gracias a mi suegra, por ser una madre más para mí y por cuidar nuestra niña con tanto amor y dedicación. Gracias a mis hermanas por estar ahí, acompañándome y alentándome a salir adelante. A mis amigos por sus palabras de ánimo.

“Dios, gracias por no dejarme desistir y ayudarme a caminar a través de las dificultades”.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo de muchas personas, que compartieron conmigo sus conocimientos, experiencia y me entregaron su confianza.

Agradezco principalmente a mi director, el Dr. Viatcheslav Kafarov, por su gestión, colaboración, apoyo y confianza.

Agradezco especialmente al Dr. Edgar Castillo, por su dirección, guía, confianza y por compartir sus ideas y visión conmigo. Asimismo, a Laura Garzón, por brindarme la base necesaria para el estudio desarrollado.

Agradezco al Dr. Muthu, quien me abrió las puertas de su laboratorio y me permitió cumplir con las metas trazadas en la pasantía doctoral, la cual fue una experiencia muy enriquecedora.

Agradezco a todos los estudiantes de pregrado de ingeniería Química que trabajaron conmigo, por caminar a mi lado en este proceso de formación.

Agradezco a Miguel Acuña y su equipo de trabajo, gracias por su invaluable apoyo para hacer realidad este desarrollo.

Agradezco también, a todo el personal de la Escuela de Ingeniería Química, profesores, secretarías, técnicos, por ayudarme continuamente a solucionar múltiples situaciones presentadas a lo largo de este trabajo.

Agradezco a Colciencias y ECOPETROL, por el apoyo económico brindado para el desarrollo de esta investigación.

Se agradece al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatimar y su personal, por el servicio de microscopía suministrado para la adquisición de los datos.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	33
1. SITUACIÓN ACTUAL DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA A NIVEL MUNDIAL	38
1.1. LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA ...	39
1.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIOETANOL OBTENIDO A PARTIR DE BIOMASA DE SEGUNDA GENERACIÓN, POR VÍA BIOQUÍMICA.	40
1.2.1. Etapa de pretratamiento	41
1.2.2. Etapa de hidrólisis o sacarificación	43
1.2.3. Etapa de fermentación	47
1.3. TIPOS DE PRETRATAMIENTOS.....	47
1.4. SITUACIÓN ACTUAL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ETANOL. . .	49
2. COMBINACIÓN DE PRETRATAMIENTOS MECÁNICOS Y TERMOQUÍMICOS EN DISCONTINUO	53
2.1. MÉTODOS DE PRETRATAMIENTOS: UN ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE. 54	
2.1.1. Mecanismos de pretratamiento para la conversión bioquímica de biomasa (Termoquímicos, físicos, fisicoquímicos y biológicos)	55

2.1.2.	Pretratamiento con ácido sulfúrico diluido, ventajas y retos tecnológicos.....	63
2.1.3.	Combinación de métodos de pretratamiento termoquímicos con pretratamientos mecánicos (Disminución de tamaño de partícula).....	70
2.2.	METODOLOGÍA DE DESARROLLO EXPERIMENTAL	90
2.2.1.	Planeamiento experimental: Efecto del pretratamiento termoquímico combinado con refinación mediante molino de discos.....	90
2.2.2.	Combinación de pretratamientos termoquímicos y pretratamientos mecánicos llevado a cabo en un <i>compounder</i> con diferentes elementos de cizallamiento.	95
2.3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	104
2.3.1.	Efecto del pretratamiento termoquímico combinado con refinación mediante molino de discos.....	104
2.3.2.	Efecto de la combinación de pretratamientos termoquímicos y pretratamientos mecánicos llevado a cabo en un <i>compounder</i> con diferentes elementos de cizallamiento.....	118
2.3.3.	Efecto de seis diferentes combinaciones de pretratamiento termoquímico y/o hidrotérmico combinado con los pretratamientos mecánicos llevados a cabo en un <i>compounder</i> con cuatro diferentes elementos de corte. ..	136
2.4.	CONCLUSIONES DEL CAPITULO.....	142
3.	DISEÑO DE LA UNIDAD DE OPERACIÓN DE PRETRATAMIENTO COMBINADO EN UNA SOLA ETAPA EN CONTINUO.....	144

3.1.	EQUIPOS UTILIZADOS EN LA ETAPA DE PRETRATAMIENTO DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA: UNA REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE. ...	144
3.1.1.	Reactores desarrollados a escala piloto en continuo.	149
3.1.2.	Patentes relacionadas con la combinación del pretratamiento termoquímico y mecánico en un solo sistema de pretratamiento.	154
3.2.	ESQUEMAS DE UNIDAD DE PRETRATAMIENTO PLANTEADOS A LO LARGO DEL ESTUDIO EN FUNCIÓN DE ACUMULACIÓN DEL CONOCIMIENTO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO.....	158
3.2.1.	Diseño de equipo conformado por sistema de alimentación y tornillo sin fin con elementos de cizallamiento.....	159
3.2.2.	Diseño de equipo conformado por dos molinos de discos y una etapa intermedia de tratamiento termoquímico.....	161
3.2.3.	Diseño de equipo conformado por zona de pretratamiento termoquímico y zona de molienda de material en el mismo tornillo, seguido por un proceso de explosión de vapor.	164
3.2.4.	Diseño final de equipo conformado por zona de pretratamiento termoquímico y zona de molienda de material separadas.....	168
3.3.	DESCRIPCIÓN DEL DISEÑO DE DETALLE DE LA UNIDAD DE PRETRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO UNA SOLA ETAPA DE OPERACIÓN EN CONTINUO.....	172
3.3.1.	Descripción de la sección de alimentación (1) del Reactor de Tratamiento TermoMecánico (RPTM).....	173
3.3.2.	Descripción de sección de tratamiento termoquímico (35).....	183
3.3.3.	Descripción de sección de tratamiento mecánico (44).....	192
3.3.4.	Descripción del sistema recibo del material y despresurización del equipo.	202

3.4.	CONSIDERACIONES ADICIONALES CON RESPECTO AL EQUIPO DE PRETRATAMIENTO.....	204
3.4.1.	Servicios.....	204
3.4.2.	Sistema de control e instrumentación del equipo:.....	205
3.5.	CONCLUSIONES DEL CAPITULO	206
4.	COMISIONAMIENTO Y PUESTA EN MARCHA DEL REACTOR DE PRETRATAMIENTO TERMOMECÁNICO (RPTM) CON OPERACIÓN EN CONTINUO.....	208
4.1.	COMISIONADO DEL REACTOR DE PRETRATAMIENTO TERMOMECÁNICO (RPTM) CON OPERACIÓN EN CONTINUO.....	209
4.1.1.	Modificaciones al diseño de la zona de alimentación.....	212
4.1.2.	Modificaciones al diseño en la zona de Tratamiento Termoquímico (TTQ)	215
4.1.3.	Diseño de la molienda de la zona de TM.	220
4.1.4.	Diseño de la descarga de la biomasa al tanque flash	221
4.1.6.	Estudio de la relación del flujo de biomasa y la velocidad angular del tornillo de alimentación (16).....	225
4.2.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE LOS PROCESOS DE IMPREGNACIÓN, PRETRATAMIENTO TERMOMECÁNICO E HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA.....	237
4.2.1.	Caracterización de sólidos insolubles y fase líquida de las corrientes del proceso.	239

4.2.2.	Metodología para la etapa de Impregnación de BCA con ácido sulfúrico diluido y prensado del material.	246
4.2.3.	Metodología para la etapa de pretratamiento del Bagazo de Caña de azúcar impregnado (BCAimpreg).....	251
4.2.4.	Metodología para la etapa de hidrólisis enzimática.....	262
4.2.5.	Metodología para el análisis SEM de la biomasa pretratada.	266
4.3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	266
4.3.1.	Caracterización de BCA como fue recibido de Incauca (BCAo).....	266
4.3.2.	Efecto de la etapa de impregnación al 1% y 2% con ácido sulfúrico diluido en la composición química del BCA impregnado.	269
4.3.3.	Determinación del tiempo de residencia en el proceso de pretretamiento termomecánico.	276
4.3.4.	Efecto del pretratamiento en la composición química de la biomasa (BCApret). 278	
4.3.5.	Efecto del pretratamiento en la accesibilidad enzimática de la biomasa. 287	
4.3.6.	Efecto del pretratamiento en la estructura de la biomasa por medio de análisis SEM.	297
4.4.	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.	300
5.	COMPARACIÓN TECNO-ECONÓMICA DEL PRETRATAMIENTO TERMOMECÁNICO CONTINUO (PTM+A) EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ETANOL Y EL PRETRATAMIENTO (PTD+A), CASO NREL.	302
5.1.	Estudios tecno-económicos desarrollados por el NREL.	304

5.2.	DESCRIPCIÓN DEL CASO BASE DE NREL, REPORTE TÉCNICO 2011.	307
5.3.	Consideraciones técnicas del proceso utilizando el Pretratamiento Térmico con Ácido Sulfúrico Diluido (PTD+A).	314
5.4.	CONSIDERACIONES TÉCNICAS DEL CASO UTILIZANDO EL PRETRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO CON ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO (PTM+A).	317
5.4.1.	Rendimiento de las etapas del pretratamiento y de la hidrólisis enzimática	317
5.4.2.	Concentración de ácido sulfúrico	321
5.4.3.	Consumo de vapor en la etapa de pretratamiento.	322
5.4.4.	Energía consumida en la zona de molienda del PTM+A.	324
5.4.5.	Costos de capital relacionados con el costo del equipo de pretratamiento.	326
5.5.	CONSIDERACIONES PARA ANÁLISIS ECONÓMICO.	333
5.6.	CASOS DE ESTUDIOS PROPUESTOS PARA EL ATE EN BASE A LAS CONSIDERACIONES TÉCNICAS DEL PTD+A Y PTM+A.	336
5.7.	MPVE ESTIMADO PARA CADA UNO DE LOS CASOS ESTUDIADOS.	338
5.8.	ANÁLISIS DEL EFECTO DE CADA UNA DE LAS VARIABLES ESTUDIADAS EN EL PMVE.	341
5.8.1.	Efecto de los rendimientos de la etapa de pretratamiento e hidrólisis.	341

5.8.2.	Efecto de la concentración de ácido en el PMVE.....	343
5.8.3.	Efecto del consumo de vapor en el PMVE	343
5.8.4.	Efecto de la energía consumida por la zona de pretratamiento mecánico en el PMVE.....	344
5.8.5.	Efecto del costo de capital relacionado con el reactor de pretratamiento en el PMVE.....	345
5.9.	CONCLUSION DEL CAPÍTULO	346
6.	CONCLUSIONES FINALES	347
7.	NOVEDAD CIENTÍFICA	348
8.	IMPORTANCIA PRÁCTICA.....	349
9.	RECOMENDACIONES.....	350
10.	PUBLICACIONES	351
	BIBLIOGRAFÍA.....	352

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1: Vía bioquímica para la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica.....	41
Figura 2: Estructura de la celulosa.....	46
Figura 3: Estructura de la hemicelulosa.....	46
Figura 4: Métodos de pretratamientos más comunes y sus posibles efectos	49
Figura 5: Categorías de procesos de pretratamiento de biomasa usadas actualmente. Editado de Mupondwa et al 2017.....	55
Figura 6: Diagrama de flujo propuesto para el proceso extrusión/extracción usado por Wen-Hua Chen y sus colaboradores.	72
Figura 7: Esquema de proceso en patente “Procesos para el pretratamiento termomecánico de Biomasa”.	80
Figura 8: Diagrama esquemático del molino Szego.....	84
Figura 9: Diagrama del molino PFI, a) imagen tomada de Indiamark, proveedor de este tipo de molinos, b) Componentes de un molino PFI.....	85
Figura 10: Diagrama del molino PFI, a) imagen tomada de Indiamark, proveedor de este tipo de molinos, b) Componentes de un molino PFI.....	86
Figura 11: Diagrama del procedimiento experimental del pretratamiento termoquímico.	93
Figura 12: Diagrama del procedimiento experimental del pretratamiento termoquímico-Mecánico.....	94
Figura 13: Extrusora de un tornillo Brabender Plasti-corder Extruder Model PL 2000, Hackensack, NJ.	96
Figura 14: Esquema de proceso experimental tratamiento térmico + extrusión. ...	97
Figura 15: Proceso de prensado de la biomasa después de la pre-impregnación. a) Recipiente y embolo utilizado, b) Biomasa dispuesta en recipiente de prensado. c) Proceso de prensado. d) Torta de biomasa prensada, e) Fibras de biomasa separada manualmente.	97

Figura 16: Proceso termoquímico: a) Bagazo de caña estado natural, b) Pre-impregnación de Biomasa, c) Biomasa prensada, d) Biomasa para autoclavar, alto % sólidos, e) Proceso de autoclavado.	98
Figura 17: Configuración de equipo y elementos utilizados CB-B.	99
Figura 18: Combinación de procesos estudiados.	100
Figura 19: Configuración CB-RC: Cilindro Biselado 40 cm -Tornillo RC 3:1, 4:1, 5:1 - Sin Boquilla.....	101
Figura 20: Configuración CB-B: Cilindro Biselado 40 cm Tornillo RC 3:1 - Con Boquilla.	101
Figura 21: Configuración CB-1C: Cilindro biselado 40 cm -Tornillo 1 zona de cizalla- Sin Boquilla.....	101
Figura 22: Configuración CB-2C: Cilindro Biselado 40 cm- Tornillo 2 zonas de cizalla - Sin Boquilla.	101
Figura 23: Configuración CL-RC: Cilindro Liso 60 cm - Tornillo RC 3:1 - Sin Boquilla.	102
Figura 24: Configuración CL-1C: Cilindro Liso 60 cm - Tornillo 1 zona de cizalla - Sin Boquilla.	102
Figura 25: Configuración de procesos de pretratamiento termoquímicos combinados con cuatro tipos de pretratamiento mecánico.	104
Figura 26: Bagazo con pretratamiento en diferentes condiciones de operación del pretratamiento termoquímico-mecánico. a) 1%p/pH ₂ SO ₄ 120°C 80rpm 10%p/p. b) 0,5%p/pH ₂ SO ₄ 120°C 80rpm 10%p/p. c) 1%p/pH ₂ SO ₄ 120°C 80rpm 25%p/p. d) 0,5%p/pH ₂ SO ₄ 120°C 80rpm 25%p/p. e) 1%p/pH ₂ SO ₄ 120°C 160rpm 25%p/p. f) 1%p/pH ₂ SO ₄ 120°C 160rpm 10%p/p. g) 0,5%p/pH ₂ SO ₄ 120°C 160rpm 10%p/p. h) 0,5%p/pH ₂ SO ₄ 120°C 160rpm 25%p/p. i) Muestra representativa de las muestras con pretratamiento termoquímico (Sin pretratamiento mecánico).....	109
Figura 27: Imágenes de SEM para diferentes tratamientos realizados a BCA: a) la fibra con pretratamiento termo-mecánico (H ₂ O-autoclave 120°C-molino de discos 80 rpm), b) la fibra con pretratamiento mecánico (H ₂ O–molino de discos 80 rpm), c) la fibra con pretratamiento termoquímico (H ₂ SO ₄ 1% p/p–autoclave 120°C), d)	

fibra con pretratamiento termoquímico-mecánico (H ₂ SO ₄ 1% p/p –autoclave 120°C –molino de discos 80 rpm).....	116
Figura 28: Configuración CB-B: Cilindro Biselado 40 cm Tornillo RC 3:1 - Con Boquilla.....	120
Figura 29: Comportamiento de las muestras con alto contenido de humedad en el proceso de extrusión.....	121
Figura 30: Configuración CB-RC: Cilindro Biselado 40 cm -Tornillo RC 3:1, 4:1, 5:1 - Sin Boquilla.....	130
Figura 31: CL-RC: Cilindro Liso 60 cm - Tornillo RC 3:1 - Sin Boquilla.....	131
Figura 32: Configuración CL-1C: Cilindro Liso 60 cm - Tornillo 1 zona de cizalla - Sin Boquilla.....	132
Figura 33: Configuración CB-1C: Cilindro biselado 40 cm -Tornillo 1 zona de cizalla- Sin Boquilla.....	134
Figura 34: Configuración CB-2C: Cilindro biselado 40 cm -Tornillo dos zonas de cizalla- Sin Boquilla.....	134
Figura 35: Zona de cizallamiento en el tornillo real utilizado.....	135
Figura 36: BCA con pretratamiento termoquímico mediante pre-impregnación con agua combinado con 4 diferentes mecanismos de pretratamiento mecánico.....	138
Figura 37: BCA con pretratamiento termoquímico mediante pre-impregnación con ácido sulfúrico combinado con 4 diferentes mecanismos de pretratamiento mecánico.....	139
Figura 38: BCA impregnado con ácido realizando primero el pretratamiento mecánico y seguidamente el pretratamiento térmico mediante autoclave.....	140
Figura 39: BCA con pretratamiento termoquímico de deacetilación combinado con 4 diferentes mecanismos de pretratamiento mecánico.....	140
Figura 40: BCA con pretratamiento termoquímico de pre-impregnación con ácido + condiciones de autoclave por 1 h combinado con 4 diferentes mecanismos de pretratamiento mecánico.....	141

Figura 41: BCA con pretratamiento termoquímico de deacetilación + pre-impregnación con ácido + condiciones de autoclave por 1 h combinado con 4 diferentes mecanismos de pretratamiento mecánico.....	142
Figura 42: Reactor de pretratamiento de tornillo horizontal de 200 kg biomasa seca/día	150
Figura 43: Sistema de pretratamiento horizontal.	151
Figura 44: Sistema de pretratamiento orientado verticalmente.....	153
Figura 45: Configuración utilizada para el pretratamiento patentada por KI Energy Corp. US2011/0081689A1.....	155
Figura 46: Configuración del sistema patentado por Andritz Inc. US8057639B2	156
Figura 47: Configuración utilizada para la etapa de pretratamiento por Feng et al 2011.....	158
Figura 48: Primer diseño de equipo de pretratamiento termomecánico realizado. Un tornillo sin fin con zonas de mezclado y cizallamiento con adición de ácido <i>in situ</i>	160
Figura 49: Dispositivo de molienda para el primer diseño realizado.	160
Figura 50: Segundo diseño realizado, compuesto de dos molinos de discos y una zona intermedia de tratamiento termoquímico.	162
Figura 51: Tornillo de alimentación del sistema de pretratamiento planteado.	163
Figura 52: Esquema del molino de discos planteado.....	163
Figura 53: Diseño de equipo conformado por zona de pretratamiento termoquímico y zona de molienda de material en el mismo tornillo, seguido por un proceso de explosión de vapor.....	165
Figura 54: Sistema de alimentación del diseño del reactor de pretratamiento térmico-cizallamiento-explosión de vapor.	166
Figura 55: Zona de pretratamiento térmico y mecánico del diseño del reactor de pretratamiento térmico-cizallamiento-explosión de vapor.	167
Figura 56: Diseño final del reactor de pretratamiento termomecánico en una sola etapa de operación en continuo.....	168

Figura 57: Vista isométrica del equipo de pretratamiento termomecánico diseñado.	173
Figura 58: Zona de alimentación del reactor de pretratamiento termomecánico diseñado (1).	174
Figura 59: Zona de ingreso de la biomasa al equipo	175
Figura 60: zona de transporte y compresión.....	177
Figura 61: Sistema de prensado y sello en la zona de alimentación.	179
Figura 62: Conjunto de piezas transmisión de energía mecánica al tornillo sin fin (5).	181
Figura 63: Rodamientos de rodillos a rótula, a) Vista isométrica, b) Vista superior	182
Figura 64: Acople tipo araña (97).....	183
Figura 65: Diseño de la zona de tratamiento termoquímica del pretratamiento termomecánico.	184
Figura 66: Tornillo sin fin de la zona de tratamiento termoquímico (41).	185
Figura 67: Carcasa de la zona de tratamiento termoquímico (35).	186
Figura 68: Pieza de ensamble entre la zona de tratamiento termoquímico y zona de tratamiento mecánico (131).	187
Figura 69: Cuerpo del sin fin de la zona de tratamiento termoquímico (184).....	188
Figura 70: Pieza de conexión entre la zona de tratamiento termoquímico y la zona de tratamiento mecánico (125).	189
Figura 71: zona de transmisión de energía mecánica de la zona de tratamiento termoquímico.	190
Figura 72: Configuración de la sección de tratamiento mecánico.....	192
Figura 73: Tornillo (61) de zona de tratamiento mecánico con zoom de zona de molienda.	193
Figura 74: Detalle de la sección de molienda del tornillo (61).....	195
Figura 75: Carcasa (47) del tornillo sin fin (61): a) Vista externa de la carcasa, b) Vista interna de la carcasa por medio de un corte transversal y c) Tornillo sin fin de molienda (61).	196

Figura 76: Sistema de sello de salida de la biomasa del equipo (203).	198
Figura 77: Sistema de transmisión de energía mecánica a la zona de tratamiento mecánico (204).	201
Figura 78: Sistema de sello del eje del tornillo (61).	201
Figura 79: Soporte del rodamiento de pie de dos piezas, serie SNL para rodamientos de agujero cilíndrico, con obturaciones estándar Ref. SNL-205 TS-22205.	202
Figura 80: Tanque flash (66).....	203
Figura 81: Condensador	204
Figura 82: Tablero de control.....	205
Figura 83: Reactor de Pretratamiento Termomecánico (RPTM).....	209
Figura 84: Diagrama del proceso del Pretratamiento Termomecánico (PTM) con operación en continuo.....	210
Figura 85: Esquema del comportamiento del proceso. a) El BCA no era transportado a través del sistema de alimentación, b) Fotografía del BCA quemado sobre el tornillo de alimentación.....	213
Figura 86: Esquema del comportamiento del sistema de pretratamiento debido a inconvenientes con el drenaje de los lixiviados. a) Problema presentado, b) Solución planteada.	213
Figura 87: Acumulación del BCA en el rodillo de alimentación (8). a) Acumulación presentada, b) Solución planteada.	215
Figura 88: Acumulación en cámara de encuentro entre la zona de alimentación y la zona de TTQ. a) Desarrollo de proceso. b) Diseño de la pieza.	216
Figura 89: Acumulación en la conexión (15) entre zona de TTQ y la zona de TM.	216
Figura 90: Esquema de proceso con la modificación (32) para el direccionamiento del material.	219
Figura 91: Modificación mecánica de pieza de conexión (33) entre las zonas TTQ y TM.....	219
Figura 92: Reducción del espesor de la cresta del tornillo (16).	220

Figura 93: a) Rodillo de molienda 1er diseño. b) Tornillo de molienda diseño final.	221
Figura 94: Diseño inicial del tanque flash. a) Vista frontal, b) Vista lateral y c) Vista isométrica.....	222
Figura 95: Diseño final del sistema de descarga hacia el tanque flash. a) Esquema de proceso, b) Diseño real.....	223
Figura 96: Mecanismo de acción de la zona de alimentación.....	226
Figura 97: Fotografía del extremo del tornillo de alimentación que fue rectificado, señalado con línea de color rojo, a) antes de rectificado, b) después de rectificado.	235
Figura 98: Proceso experimental realizado para la puesta en marcha del RPTM.	239
Figura 99: Diagrama general de caracterización de las corrientes del proceso...241	
Figura 101: Mezcladora diseñada para impregnación del BCA con ácido sulfúrico diluido, a) Fotografía del equipo diseñado y b) Fotografía del proceso de pre-impregnación.	248
Figura 102: Etapa de impregnación de BCA con ácido sulfúrico diluido y prensado del material.	250
Figura 103: Montaje de hidrólisis enzimática	264
Figura 104: a) Fotografía de la biomasa impregnada que entra al pretratamiento, b) Fotografía de la biomasa pretratada. (Color café: sin trazador, color rosado: trazador color fucsia, color verde: trazador de color verde).	278
Figura 105. Micrografías SEM para diferentes muestras de biomasa pretratada	298
Figura 106: Microscopía SEM para imágenes (a, b, c) muestra pretratada en discontinuo con deacetilación incluida, a 200 (400um), 1000 (50um) y 15000 (5um) aumentos respectivamente, (d, e, f) de la muestra PTMC 50g/min y 1% ácido sulfúrico, (g, h, i), la muestra 80 g/min y 1% ácido sulfúrico y (j, k, l) de la muestra 80 g/min y 2% ácido sulfúrico.	298
Figura 107: Micrografías SEM de rastrojo de maíz sometido a varios tratamientos termoquímicos y mecánicos.....	299

Figura 108: Micrografías SEM de Bagazo de caña de azúcares sometido al pretratamiento termomecánico desarrollado en la tesis doctoral.	300
Figura 110: Diagrama de bloques simplificado para el proceso estudiado	309
Figura 111: Equipo de pretratamiento utilizado en el NREL para el estudio, la planta piloto instalada es de una capacidad de 1 tonelada/día.....	311
Figura 112: Diagrama de flujo del sistema de pretratamiento del NREL	330
Figura 113: Diagrama de flujo del sistema de Pretratamiento Termomecánico desarrollado (PTM)	331

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Plantas comerciales de producción de etanol celulósico actualmente en operación.	52
Tabla 2: Efecto del pretratamiento en la estructura lignocelulósica.	56
Tabla 3: Condiciones de operación y especificaciones de extrusoras como reactor de pretratamiento.....	75
Tabla 4: Diseño experimental pretratamiento termoquímico-mecánico.	92
Tabla 5: Diseño experimental pretratamiento termoquímico.....	92
Tabla 6: Planeamiento experimental de condiciones de operación mecánica de la extrusora.	99
Tabla 7: Caracterización de BCA utilizado en el estudio y BCA referencia estándar NIST.....	106
Tabla 8: Matriz del diseño presentando rendimientos de glucano y xilano después de la hidrólisis del bagazo con pretratamiento termoquímico-mecánico.....	113
Tabla 9: Resultado de pruebas realizadas con la extrusora, utilizando BCA impregnado con agua.	120
Tabla 10: Efecto del contenido de humedad en las muestras tratadas, así como comportamiento de la biomasa en su paso por la extrusora.....	122
Tabla 11: Biomasa pretratada con NaOH, con y sin proceso térmico en una autoclave a 121°C durante 1 h con diferentes temperaturas en la boquilla de extrusión.	124
Tabla 12: Biomasa pretratada con H ₂ SO ₄ , con y con proceso térmico en autoclave a 121°C durante 1 h con diferentes temperaturas en la boquilla de extrusión.	125
Tabla 13: Variables independientes y niveles utilizados en el estudio.....	229
Tabla 14: Especificaciones de cada corrida experimental	229
Tabla 15: Variables independientes y resultados obtenidos sobre las variables dependientes del diseño experimental.....	230
Tabla 16: Variables independientes y resultados obtenidos sobre las variables dependientes del diseño experimental incluyendo puntos adicionales al diseño.....	232

Tabla 17: Variables independientes y resultados obtenidos sobre las variables dependientes del diseño experimental con la rectificación realizada al tornillo sin fin de alimentación.....	236
Tabla 18: Condiciones experimentales para el estudio del pretratamiento termomecánico.	254
Tabla 19: Lista de chequeo del RPTM antes de iniciar las corridas experimentales	257
Tabla 20: Caracterización de Bagazo de Caña de Azúcar proveniente de Incauca y caracterización de muestra estándar de Bagazo de Caña de Azúcar del NIST.	267
Tabla 21: Resultados de caracterización del BCA-impreg, donde se caracterizaron los sólidos insolubles y el licor resultante.	272
Tabla 22: Resultados del balance de masa para la etapa de impregnación con concentración de ácido de 1%.	274
Tabla 23: Resultados del balance de masa para la etapa de impregnación con concentración de ácido de 2%.	274
Tabla 24: Tiempo de residencia determinado para cada una de las condiciones estudiadas en el equipo de pretratamiento termomecánico.....	276
Tabla 25: Resultados de caracterización de BCA pretratado utilizando biomasa impregnada con dos concentraciones de ácido (1% y 2%)y a diferentes flujos de biomasa en la etapa de pretratamiento.....	282
Tabla 26: Balance de masa de la etapa de pretratamiento, a) % de Recuperación de la corriente de BCA pretratado.....	284
Tabla 27: Balance de masa de la etapa de pretratamiento, b) % de Recuperación de la corriente de lixiviados de la zona de alimentación y condensados.	284
Tabla 28: Solubilización de componentes en el licor de pretratamiento, expresados como % de C recuperado en el licor.	286
Tabla 29: Rendimientos globales de los procesos conjuntos para un flujo de 80 g/min y 1% de concentración de ácido.	293

Tabla 30: Corridas experimentales con los tratamientos separados Termoquímico (TTQ) y Tratamiento mecánico (TM) en el reactor de pretratamiento desarrollado.	295
Tabla 31: Rendimientos de la etapa de pretratamiento para los dos casos PTD+A y PTM+A	318
Tabla 32: Conversión y flujo de reactivo y reactante en la etapa de pretratamiento proceso PTM+A.	318
Tabla 33: Rendimientos obtenidos etapa de hidrólisis para los dos casos PTD+A y PTM+A.....	318
Tabla 34: Conversión y flujo de reactivo y reactante en la etapa de pretratamiento proceso PTM+A.	319
Tabla 35: Los rendimientos globales de la etapa de pretratamiento e hidrólisis enzimática.....	321
Tabla 36: Especificaciones de los escenarios del ATE y Precio Mínimo de Venta de Etanol para cada caso.	339

LISTADO DE GRÁFICAS

Gráfica 1: Precio Mínimo de venta de etanol producido por las compañías con operación a escala comercial.....	50
Gráfica 2: Fracción másica de bagazo de caña retenido en cada una de las mallas utilizadas.....	105
Gráfica 3: Porcentaje de Solubilización en Pretratamiento Termoquímico.	108
Gráfica 4: % Conversión hidrólisis enzimática del BCA pretratado termoquímica y mecánicamente: H ₂ SO ₄ 1%, p/p-Autoclave 1 h 120°C - molino discos 80 rpm 10 % p/p.....	111
Gráfica 5: Curva de nivel: Concentración de ácido sulfúrico vs % de sólidos.	114
Gráfica 6: Curva de nivel concentración ácido sulfúrico vs Velocidad del tornillo	115
Gráfica 7: Curva de nivel: Porcentaje de Sólidos vs Velocidad del tornillo.	115
Gráfica 8: Efecto del pretratamiento con ácido sulfúrico diluido combinado con extrusión. Efecto de la velocidad del tornillo y de la temperatura de la boquilla. .	127
Gráfica 9: Metodología de superficie de respuesta de pretratamiento termoquímico + extrusión CB-B.....	128
Gráfica 10: Efecto de la superficie interna del cilindro, relación de compresión y tornillo de cuatro últimas crestas con igual profundidad en la hidrólisis enzimática de la biomasa pretratada.	130
Gráfica 11: Conversión de glucano en hidrólisis enzimática para la biomasa pretratada termoquímicamente y con pretratamiento mecánico con una y dos zonas de cizallamiento.....	135
Gráfica 12: Efecto en la hidrólisis enzimática de diferentes combinaciones de pretratamiento termoquímico y mecánico.	137
Gráfica 13: Gráfica de contorno a) Varianza de Amperaje, b) Varianza del % de sólidos.....	231
Gráfica 14: Gráfica de contorno incluyendo los puntos adicionales de la Tabla 16 a) Varianza de Amperaje, b) Varianza del % de sólidos.	233

Gráfica 15: Diferencias de los resultados obtenidos antes y después de la rectificación del tornillo.....	236
Gráfica 16: Conversión de glucano en la hidrólisis enzimática	288
Gráfica 17: Conversión de xilano en la hidrólisis enzimática.	289
Gráfica 18: Conversión de la hidrólisis enzimática a las 120 horas, para diferentes flujos de biomasa utilizando biomasa pretratada a una concentración del 1% y 2%.	292
Gráfica 19: Resultados obtenidos para la hidrólisis enzimática de los tratamientos separados de pretratamiento, Y_g , rendimiento de glucosa, Y_x , rendimiento de xilosa.....	295
Gráfica 20: PMVE para los casos del 1 al 5, en donde se utilizan los rendimientos obtenidos por el proceso PTD+A.	339
Gráfica 21: PMVE para los casos del 6 al 10, en donde se utilizan los rendimientos obtenidos por el proceso PTM+A.....	340

LISTADO DE ANEXOS*

Anexo A: Manual de Operación Segura de Reactor de Pretratamiento Termomecánico.

Anexo B: Diagrama de Proceso de Producción de Etanol, Modelo Desarrollado por NREL.

* Ver anexos en carpeta adjunta al CD.

ABREVIATURAS

Amonio AFEX: El pretratamiento AFEX, por sus siglas en inglés (*Ammonia Fiber Explosion*) es una metodología alcalina, a alta presión (>250 psi) con descompresión explosiva

ARP: (*Ammonia Recycled Percolation*), implica un reactor de percolación con amoniaco reciclado, en el que la biomasa es alimentada a un reactor empacado a temperaturas de 150-180°C

ATE: análisis tecnoeconómico

BCA: Bagazo de Caña de Azúcar

BCAhidrol: Slurry de Bagazo de Caña de Azúcar hidrolizado con enzimas.

BCAimpreg: Slurry de Bagazo de Caña de Azúcar impregnado en solución de ácido sulfúrico al 1% o 2% (g de ácido/g de solución).

BCAneut: Slurry de Bagazo de Caña de Azúcar neutralizado después de la etapa de pretratamiento.

BCAo: Bagazo de Caña de Azúcar como fue recibido del Ingenio Azucarero

BCApret: Slurry de Bagazo de Caña de Azúcar pretratado.

CB-1C: Cilindro biselado 40 cm -Tornillo 1 zona de cizalla- Sin Boquilla

CB-2C: Cilindro Biselado 40 cm- Tornillo 2 zonas de cizalla - Sin Boquilla

CB-B: Cilindro Biselado 40 cm Tornillo RC 3:1 - Con Boquilla

CB-B: *Compounder* + boquilla de extrusión

CB-RC: Cilindro Biselado 40 cm -Tornillo RC 3:1, 4:1, 5:1 - Sin Boquilla

CL-1C: Cilindro Liso 60 cm - Tornillo 1 zona de cizalla - Sin Boquilla

CL-RC: Cilindro Liso 60 cm - Tornillo RC 3:1 - Sin Boquilla.

D: deacetilación

DDR: Deacetilación + molino de discos

DMR: Deacetilacion + molino de discos + molino Szego

FIBEX: *Fiber Extrusion*

HMF: Hidroximetilfurfural

IA: Pre-impregnación con agua

IS: Pre-impregnación con ácido

IS+A+CB-B: impregnado con ácido sulfúrico + Autoclave + Extrusión

ISLB: costo de equipos instalados en A200, A300, A400 y A500

Lhidrol.: Licor de hidrólisis

Limpreg.: Licor de pre-impregnación

Lneut.: Licor de neutralización

Lpret.: Licor de pretratamiento

MESP: Menor Precio Mínimo de Venta de Etanol

MT: tonelada métrica seca
PMVC: Precio Mínimo de Venta del Combustible
PTM: Pretratamiento Termomecánico catalizado con ácido sulfúrico diluido.
RPTM: Reactor de Pretratamiento Termomecánico.
SAA (*Soaking Aqueous Ammonia*)
SDSU: *South Dakota State University*
SEM: *Scanning Electron Microscope*
SI: Sólidos Insolubles
SIhidrol: Sólidos Insolubles de Bagazo de Caña de Azúcar hidrolizado con enzimas.
Sлимпreg: Sólidos Insolubles de Bagazo de Caña de Azúcar impregnado en solución de ácido sulfúrico al 1% ó 2% (g de ácido/g de solución).
SIneut: Sólidos Insolubles de Bagazo de Caña de Azúcar después de la etapa de pretratamiento.
SIo: Sólidos Insolubles de Bagazo de Caña de Azúcar como fue recibido del Ingenio Azucarero.
SIpret: Sólidos Insolubles de Bagazo de Caña de Azúcar pretratado
SS: Sólidos Solubles.
ST: Sólidos Totales
SThidrol: Sólidos Totales de Bagazo de Caña de Azúcar hidrolizado con enzimas.
STimpreg: Sólidos Totales de Bagazo de Caña de Azúcar impregnado en solución de ácido sulfúrico al 1% ó 2% (g de ácido/g de solución).
STneut: Sólidos Totales de Bagazo de Caña de Azúcar después de la etapa de pretratamiento.
STo: Sólidos Totales de Bagazo de Caña de Azúcar como fue recibido del Ingenio Azucarero.
STpret: Sólidos Totales de Bagazo de Caña de Azúcar pretratado
TIR: Tasa Interna de Retorno finita
TM: Tratamiento Mecánico
TS: Sólidos totales
TTQ: Tratamiento Termo Químico

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO DE UN MÉTODO DE PRETRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO CONTINUO CON ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO, PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR*.

AUTOR: Neila Milena Mantilla Barbosa**

PALABRAS CLAVE: Pretratamiento, etanol, energías alternativas, hidrólisis enzimática, reactor.

DESCRIPCIÓN:

La biomasa lignocelulósica es una fuente atractiva de materia prima para producción de azúcares, que pueden ser convertidos en etanol a través de la fermentación de los azúcares hidrolizados de la celulosa y hemicelulosa contenida en la biomasa, para lo cual, es necesaria una etapa de pretratamiento que aumente la accesibilidad enzimática de la biomasa y no degrade los azúcares solubilizados. En busca de una alternativa eficiente y viable económicamente se desarrolló un método y un reactor de pretratamiento que en conjunto con la hidrólisis enzimática permiten solubilizar altas cantidades de glucosa y xilosa, sin degradarlas. El pretratamiento desarrollado logra combinar efectos físicos (térmicos y mecánicos) y químicos (ácido sulfúrico diluido) con operación en continuo en una sola etapa a baja severidad.

En primer lugar, se investigó acerca del mejor tipo de refinación mecánica, utilizando molinos de discos y diferentes configuraciones de elementos de cizallamiento en un *compounder*, combinando estos pretratamientos mecánicos con el pretratamiento con ácido sulfúrico diluido a baja severidad en etapas separadas, seguidamente se elaboró el diseño del equipo de pretratamiento en base al tipo de molienda con mejores resultados en discontinuo. Una vez el equipo de pretratamiento fue fabricado, se realizó el comisionado y puesta en marcha del equipo donde se varió el flujo másico y la concentración de ácido sulfúrico diluido, se determinó el tiempo de residencia y se evaluaron los resultados de las etapas conjuntas de pretratamiento e hidrólisis enzimática.

Con los datos obtenidos experimentalmente, se realizó una estimación tecno-económica del proceso global de producción de etanol, comparando el pretratamiento termomecánico desarrollado con un pretratamiento con ácido sulfúrico diluido con operación en continuo, como herramienta para la toma de decisiones con respecto a la optimización futura del pretratamiento desarrollado.

* Tesis Doctoral

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Viatcheslav Kafarov. Doctor en Ciencias Técnicas. Codirectores: Dr. Edgar Castillo, Doctor en Ingeniería Química. M. Sc. Laura Garzón, Magister en Ingeniería Química.

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A METHOD OF PRETREATMENT THERMOMECHANICAL WITH CONTINUOUS OPERATION USING DILUTED SULFURIC ACID TO PRODUCE ETHANOL FROM SUGARCANE BAGASSE.*

AUTHOR: Neila Milena Mantilla Barbosa**

KEYWORDS: PRETREATMENT, ETHANOL, ALTERNATIVE ENERGY, ENZYMATIC HYDROLYSIS, REACTOR.

DESCRIPCIÓN:

Lignocellulosic biomass is an attractive source of raw material for the production of sugars, which can be converted into ethanol through the fermentation of the hydrolyzed sugars contained in cellulose and hemicellulose of the biomass, so a pretreatment step is necessary to increase the enzymatic accessibility of the biomass without degrading the sugars. Looking for an efficient and economically viable alternative, a method and a pretreatment reactor were developed with the aim that together with the enzymatic hydrolysis allow solubilizing high amounts of glucose and xylose, without degrading them. The pretreatment developed combines physical (thermal and mechanical) and chemical (dilute sulfuric acid) effects with continuous operation in a single stage at low severity.

Firstly, we investigated the best type of mechanical refining, using disc mills and different configurations of shear elements in a compounder, combining these mechanical pretreatments with the pretreatment with dilute sulfuric acid at low severity in separate stages, then the design of the pretreatment equipment was elaborated based on the pretreatment combined with better results. Once the pretreatment equipment was manufactured, commissioning and start-up of the equipment were done. The mass flow and diluted sulfuric acid concentration were varied, the residence time was determined and the yields of the pretreatment and enzymatic hydrolysis stages.

With the data obtained experimentally, a techno-economic estimation of the overall ethanol production process was made, comparing the thermomechanical pretreatment developed with a pretreatment with diluted sulfuric acid with continuous operation, as a tool to make decisions for the future optimization of the pretreatment developed.

* PhD. Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering Department. Director: Viatcheslav Kafarov. PHD. Degree in Technical Sciences Co.directors: Edgar Castillo, PhD Degree in Chemical Engineering. Laura Garzón, Master Degree in Chemical Engineering.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, se están buscando alternativas energéticas cuya utilización genere menor contaminación ambiental, reduciendo principalmente las emisiones de dióxido de carbono liberadas al ambiente con la combustión de los derivados del petróleo.

El debate está abierto respecto a que algunos proclaman que las llamadas energías alternativas, pueden llegar incluso a producir mayores contaminantes al ambiente, sin embargo, es claro que debe haber una búsqueda incansable por buscar alternativas energéticas que sean más amigables con el medio ambiente en el cual vivimos a corto, mediano y largo plazo y al mismo tiempo sean sostenibles económicamente.

La biomasa lignocelulósica es una fuente atractiva de materia prima para producción de azúcares, que pueden ser convertidos en etanol a través de la fermentación de los azúcares hidrolizados de la celulosa y hemicelulosa contenida en la biomasa, para la selección de la materia prima se debe evaluar la posibilidad de afectación de la cadena alimentaria.

El Bagazo de Caña de Azúcar (BCA) es el residuo agroindustrial de mayor producción en Colombia, utilizado principalmente para cogeneración y producción de papel, sin embargo, en el momento que sea viable un proceso de producción de combustibles a partir de biomasa lignocelulósica, el uso del Bagazo puede ser redireccionado hacia la producción de energías alternativas.

A partir de los azúcares que pueden ser hidrolizados del complejo celulosa-hemicelulosa, es posible obtener amplia gama de combustibles como etanol, gasolina, diésel, jet, butanol, etc,. La ruta que tiene mayor madurez de la

tecnología hasta el momento es la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica.

Aunque ya hay plantas instaladas a escala comercial para la producción de bioetanol a partir de biomasa, todavía hay grandes desafíos en el proceso que deben ser solucionados. Uno de los principales inconvenientes se da en la etapa de pretratamiento, ya que es necesario desarmar el complejo lignina-celulosa-hemicelulosa, para poder obtener los azúcares contenidos en la biomasa a través de una hidrólisis enzimática, lo cual, lo que es difícil y costoso.

Por medio de esta tesis doctoral, se buscó brindar una alternativa de pretratamiento que permitiera hidrolizar altas cantidades de azúcares a bajo costo, formulando la siguiente hipótesis:

Es posible mediante un pretratamiento con operación en continuo en una sola etapa, combinar efectos mecánicos, térmicos y químicos (a baja severidad) para obtener altos rendimientos de xilosa y glucosa en las etapas conjuntas de pretratamiento e hidrólisis enzimática y disminuir la formación de inhibidores en el licor para la posterior etapa de fermentación, reduciendo los costos asociados al proceso de producción de bioetanol a partir de bagazo de caña de azúcar.

Para la comprobación de la hipótesis formulada, se planteó el siguiente objetivo general y los siguientes objetivos específicos:

Objetivo general:

Desarrollar y evaluar un método de pretratamiento continuo en una sola etapa, que involucre efectos físicos (térmicos y mecánicos) y químicos (ácido sulfúrico diluido), que permita solubilizar la celulosa y hemicelulosa en las etapas conjuntas de pretratamiento e hidrólisis enzimática, reduciendo los productos de degradación

en el licor obtenido y permitiendo una reducción de costos en el proceso, con bagazo de caña de azúcar como materia prima.

Objetivos específicos:

1. Evaluar experimentalmente dos métodos de pretratamiento mecánico (refinación mecánica) combinándolos con el método de pretratamiento ácido sulfúrico diluido a baja severidad, seleccionando la combinación que permita obtener mayores rendimientos de glucosa en la hidrólisis enzimática.
2. Diseñar conceptualmente un reactor de pretratamiento Termomecánico que permita combinar el efecto mecánico-térmico-químico en una sola etapa con operación en continuo, para el cual se utilizará como herramienta el programa Solidworks 2010.
3. Realizar actividades de comisionamiento y puesta en marcha del reactor de pretratamiento termomecánico, que permitan la operatividad de un modo controlado, seguro y confiable, hasta alcanzar las condiciones normales de operación, así como obtener los primeros resultados experimentales que permitan la evaluación preliminar del método de pretratamiento.
4. Realizar una estimación tecno-económica del proceso global de producción de etanol a partir de bagazo de caña de azúcar, comparando el pretratamiento termomecánico desarrollado con un pretratamiento con ácido sulfúrico diluido con operación en continuo, como herramienta para tomar decisiones con respecto a la futura optimización del pretratamiento desarrollado.

El libro presentado se divide en cinco capítulos, en el primero se realiza una contextualización del estado actual del proceso de producción de etanol a partir de

biomasa lignocelulósica a nivel mundial y los cuatro capítulos siguientes relacionan la información de cada objetivo específico de la tesis.

Capítulo 2: Se realizó un estudio del análisis del estado del arte de diferentes métodos de pretratamiento, con énfasis en el pretratamiento con ácido sulfúrico diluido, pretratamientos mecánicos y sus combinaciones. En este capítulo se detalla el estudio experimental llevado a cabo con el pretratamiento combinado con ácido sulfúrico a baja severidad y molino de discos como pretratamiento termomecánico.

En este capítulo también se relaciona la experimentación que fue llevada a cabo en la pasantía de tesis doctoral en la Universidad de Dakota del Sur, en Estados Unidos, bajo la coordinación del Dr. Kasiviswanathan Muthukammurappan, pasantía en la que se realizó experimentación con diferentes tipos de pretratamientos termoquímicos y diferentes pretratamientos mecánicos llevados a cabo en un *compounder*.

Capítulo 3: Se realizó un análisis del estado del arte de diferentes reactores utilizados a escala laboratorio y escala piloto, reactores continuos, discontinuos y patentes relacionadas con el proceso de pretratamiento propuesto. Así mismo, se describen los diseños planteados en base al conocimiento experimental y teórico adquirido a lo largo de la tesis doctoral. Finalmente, se relaciona el diseño de detalle del equipo de pretratamiento desarrollado.

Capítulo 4: Se realizaron las actividades de comisionamiento y puesta en marcha del reactor de pretratamiento termomecánico, la etapa de comisionamiento consistió en lograr el funcionamiento correcto del equipo y en la etapa de puesta en marcha, se realizaron corridas experimentales con las cuales se obtuvieron datos que permiten evaluar el pretratamiento desarrollado.

Capítulo 5: Se realizó una estimación tecno-económica del proceso de producción de etanol utilizando el método de pretratamiento termomecánico desarrollado, con los resultados obtenidos de la puesta en marcha del equipo; el estudio se realizó con el fin de identificar las variables más influyentes en los costos del proceso para la optimización futura del método de pretratamiento desarrollado.

1. SITUACIÓN ACTUAL DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA A NIVEL MUNDIAL

En este capítulo se desea contextualizar al lector con respecto al proceso de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica. Así mismo, se da una breve explicación de las etapas más importantes, resaltando la importancia de una adecuada etapa de pretratamiento y la situación actual de la implementación de esta tecnología a nivel mundial.

La crisis energética, promovida por la inestabilidad en la producción de combustibles fósiles, los precios fluctuantes del petróleo y el deterioro del medio ambiente, conlleva a la búsqueda de fuentes de energía más eficientes, seguras y con menos emisiones de gases de efecto invernadero.

En este sentido, los biocombustibles líquidos denominados de primera generación, obtenidos a partir de materias azucaradas y amiláceas, se han convertido en una solución a mediano plazo para la diversificación de la matriz energética; sin embargo, la utilización de estos biocombustibles, ha provocado un fuerte debate con respecto a la cantidad de residuos generados (vinazas, CO₂) y a la seguridad alimentaria “food vs. fuel”, ya que las materias primas utilizadas para su producción hacen parte de cultivos alimentarios; generando un impacto negativo en la economía de muchos países.

De acuerdo a esta situación, la investigación ha girado en torno a los biocombustibles de segunda y tercera generación, producidos a partir de biomazas que se caracterizan por su gran disposición, no utilizadas como alimento, altos rendimientos de producción y procesos ambientalmente positivos.

La producción de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos (biocombustible de segunda generación) es la alternativa más promisoriosa debido a su gran

disposición y bajo costo, los cuales no compiten directamente con la cadena alimentaria y proporcionan altos rendimientos en el proceso; sin embargo, representa altos costos de producción debido a que las tecnologías propuestas se encuentran en etapa de desarrollo.

1.1. LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

La composición química de los materiales lignocelulósicos es altamente variable por la influencia genética y ambiental y sus interacciones¹. Uno de los principales problemas de la producción de bioetanol es la disponibilidad de materias primas, que pueden variar dependiendo de las estaciones climáticas, y de las localizaciones geográficas².

La composición química es un factor clave que afecta los procesos de conversión. Una típica composición química de los materiales lignocelulósicos es 48% p/p de Carbono, 6% p/p de Hidrógeno y 45% p/p de Oxígeno, la materia inorgánica es el componente de menor cantidad. Los lignocelulósicos consisten principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina, estos componentes acumulan alrededor del 90% de materia seca, el restante consiste en extractivos y cenizas³.

- Celulosa: Principal componente estructural de las células vegetales, polímero lineal, cuya unidad básica es la D-glucosa que se enlaza mediante un enlace glucosídico en la configuración β -(1-4) dando lugar a la unidad de celobiosa que se repite exactamente en la cadena polimérica. En la pared

¹ Lee D Owens VN, Boe A, Jeranyama P. Composition of herbaceous biomass feedstocks. SGINC1-07, Brookings, SD : South Dakota State University Publication, 2007, pp. 1-16.

²MOJOVIC Ljiljana; PEJIN, Dusanka; GRIJIC, Olgica; MARCOV; Sinisa; PEJIN, Jelena; RAKIN, Marica; VUCASINOVIC, Maja; NICOLIC, Svetlana; SAVIC, Dragisa. Progress in the production of bioethanol on starch-based feedstock. Chemical Industry & Chemical Engineering. 2009, vol. 15, nro. 4, pp.211-226.

³ DEHKHODA, A. Concentrating lignocellulosic hydrolysate by evaporation and its fermentation by repeated fedbatch using flocculating *Saccharomyces cerevisiae*, Tesis de maestría, Industrial Biotechnology Boras University an SEKAB E-Technology, Suecia, 2008.

celular, las cadenas de celulosa se agregan formando microfibrillas que constituyen el elemento base de los materiales celulósicos.

- Hemicelulosa: Son polisacáridos químicamente heterogéneos, constituidos por diferentes unidades de monosacáridos incluyendo pentosas (20-25% de xilosa y 2.3-6.3 % de arabinosa), hexosas (glucosa, 0.5-0.6 %, manosa y 1.6 % de galactosa)^{4 5}, y ácidos urónicos, enlazados entre sí por enlaces glucosídicos, formando estructuras ramificadas y en general amorfas.
- Lignina: Polímero aromático formado por la condensación oxidativa de precursores fenólicos, las unidades químicas del fenilpropano (siringal, guayacil y p-hidroxifenil) están unidas entre sí por un grupo de enlaces que forman una compleja matriz ⁶. Esta matriz comprende varios grupos funcionales como hidroxil, metoxil y carboxil que imparten una alta polaridad a la macromolécula de lignina⁷.

1.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIOETANOL OBTENIDO A PARTIR DE BIOMASA DE SEGUNDA GENERACIÓN, POR VÍA BIOQUÍMICA.

El proceso de conversión vía bioquímica, normalmente se lleva a cabo en cuatro etapas principales: pretratamiento, hidrólisis enzimática, fermentación y destilación. Se pueden tener variaciones del proceso como por ejemplo extraer la hemicelulosa de la etapa de pretratamiento y posteriormente utilizarla para

⁴ MOSIER, Nathan, WYMAN, Charles, DALE, Bruce, ELANDER, Richard, LEE, Y.Y., HOLTZAPLE, Marck, LADISH, Michel. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 2005, vol. 96, nro. 6, pp. 673-686

⁵ JEEWON, Lee. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Journal of Biotechnology*. 1997, vol.56, nro. 1, pp. 1-24.

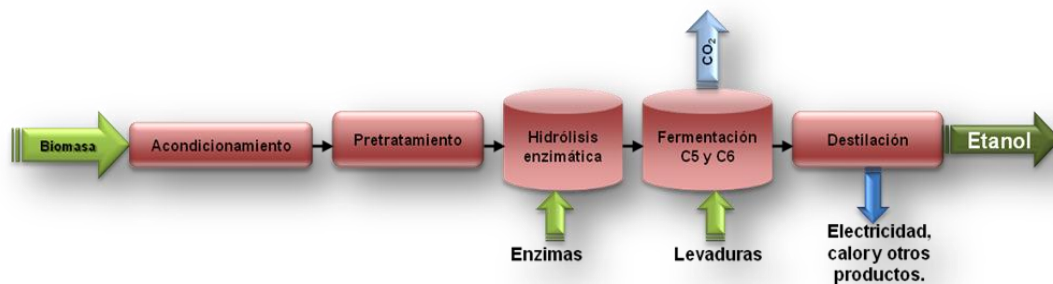
⁶ DEMIRBAS, Auyan. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials. 2008, vol, 157, nro. 3, pp. 220-229..

⁷ FELDMAN, D., BANU, D., NATANSOHN, A. Structure-properties relations of thermally cured epoxy-lignin polyblends.. Wang. *Journal of Applied Polymer Science*. 1991, vol.43, nro. 6, pp. 1537-1550.

conversión a otros subproductos de valor agregado como furfural, xilitol y otros; también se puede llevar a cabo la fermentación e hidrólisis de manera simultánea.

En general el proceso, se puede representar de manera sencilla según como se muestra en la Figura 1.

Figura 1: Vía bioquímica para la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica



1.2.1. Etapa de pretratamiento: La hemicelulosa y la celulosa, son una fuente potencial de azúcares fermentables. No obstante, ambos polímeros, que constituyen elementos estructurales del reino vegetal, están protegidos por una cobertura de lignina, que no puede ser fermentada a etanol, y como tal es un material residual, esta compleja estructura es una barrera para la acción enzimática⁸.

Esta estructura lignocelulósica surge en la biomasa como una necesidad en los vegetales. La pared celular permite crear y sostener la estructura aérea en las plantas que le permite captar la radiación solar. Así los tejidos con células

⁸ GONZALEZ, Juan; GONZALES-GARCIA, Carmen; RAMIRO, Antonio; GAÑANA, Jose; GONZALEZ, Jerónimo; SABIO, Eduardo; ROMAN, Silva, TUREGANO, Joao. Use of almond residues for domestic heating. Study of the combustion parameters in a mural boiler. Fuel Processing Technology. 2005, vol. 86, nro. 12-13, pp. 1351-1368.

lignificadas dotan a sus órganos, principalmente tallos, de mayor esbeltez y mayor resistencia mecánica, además de mejorar su regulación hídrica y su resistencia a patógenos⁹.

Un elemento clave para la reducción del costo del bioetanol celulósico es el desarrollo de la tecnología en el pretratamiento del material lignocelulósico. Sin un pretratamiento efectivo, los rendimientos en azúcares son bajos y la celulosa no será alcanzada por las enzimas celulasas¹⁰.

La etapa de pretratamiento busca modificar la estructura de la biomasa lignocelulósica solubilizando parte de sus componentes y/o rompiendo físicamente la estructura, principalmente removiendo total o parcialmente la lignina y la hemicelulosa, disminuyendo la cristalinidad de la celulosa y reduciendo el tamaño de las partículas del material, factores necesarios para facilitar la acción enzimática y lograr asegurar buenos rendimientos finales de azúcares fermentables.

El pretratamiento ideal sería aquel que evitara la destrucción de la hemicelulosa y celulosa, evitara la formación de inhibidores para etapas posteriores, minimizara la demanda de energía, redujera costos en reducción de tamaño de partícula, redujera costos de material de construcción de reactores, produjera menos residuos y requiriera poco consumo de reactivos, además, que la lignina y otros residuos no fermentables puedan ser utilizados para proveer vapor, electricidad y como fuente de productos químicos, con el fin de obtener costos efectivos en esta etapa, gran desafío para la investigación y el desarrollo de esta tecnología, ya que

⁹ BARROSO CASILLAS, Miguel. Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería. Proyecto Fin de Carrera / Trabajo Fin de Grado. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Forestal, 2010, p. 4. p 117.

¹⁰ WYMAN, Charles; DALE, Bruce; ELANDER, Richard; HOLTZAPLE, Mark, LADISH, Michel Coordinated development of leading biomass. Bioresource Technology, 2005, vol. 96, nro. 18, pp. 1959-1966.

esta etapa ha sido catalogada como una de las etapas más costosas dentro de la conversión de biomasa a azúcares fermentables.

1.2.2. Etapa de hidrólisis o sacarificación: El proceso de obtención de etanol a partir de un residuo lignocelulósico involucra como etapa fundamental la producción de azúcares fermentables a partir de celulosa y hemicelulosa. Después que el material lignocelulósico ha recibido determinado pretratamiento se realiza el proceso de hidrólisis de la celulosa y las hemicelulosas residuales en la biomasa. El proceso de hidrólisis produce una variedad de azúcares dependiendo de las características químicas de la biomasa.

Las enzimas o protones ácidos (H^+) rompen el enlace “carbono-oxígeno-carbono” en las moléculas de glucosa.

El proceso de hidrólisis puede ser de dos tipos:

- Procesos de hidrólisis ácida.
- Procesos de hidrólisis enzimática
- Autohidrólisis

1.2.2.1. Hidrólisis ácida: La hidrólisis ácida consiste en un proceso químico que mediante catalizadores ácidos, transforma las cadenas de polisacáridos de la biomasa en sus monómeros elementales¹¹. Los problemas asociados a la utilización de este mecanismo de conversión de biomasa son debidos a la cantidad de ácido empleado por lo que se requiere una etapa de neutralización antes de la fermentación¹², además es necesaria una etapa de recirculación del ácido, que permita reducir los costos relacionados con la cantidad de ácido utilizado. Así mismo, la hidrólisis por autohidrólisis se da debido a la disminución del pH en la biomasa al someterse a altas temperaturas.

¹¹ BALAT, Mustafa. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. Energy Conversion and Management. 2011, Vol. 52, nro. 2, pp. 858-874.

¹² MILLE, John; C, CUZENS; JAMES R. Acid hydrolysis of bagasse for ethanol production. Renewable Energy. 1997, vol. 10, nro 2-3, pp. 285-290.

1.2.2.2. Hidrólisis enzimática: La hidrólisis enzimática es un proceso catalizado por un grupo de enzimas (celulasas) que son una mezcla de distintas actividades enzimáticas cuya acción conjunta produce la degradación de la celulosa. La acción enzimática sobre el material lignocelulósico es lenta debido a la presencia de la lignina que es una barrera para el ataque enzimático¹³.

La hidrólisis enzimática se usa principalmente para obtener polisacáridos como glucosa, xilosa y arabinosa utilizando enzimas de celulasa y xilanasas. La dificultad de este procedimiento radica en el alto costo de las enzimas utilizadas. En la actualidad, se han realizado múltiples estudios sobre la elaboración de celulasas y xilanasas, sin lograr una reducción significativa en los costos de producción de estas enzimas. La hidrólisis enzimática de material celulósico por medio de enzimas de celulasa, es uno de los avances más prometedores para obtener productos de gran importancia económica¹⁴.

Las enzimas son moléculas de naturaleza proteica que catalizan las reacciones químicas, es decir, llevan a las reacciones a alcanzar el equilibrio más de prisa. Para producción de bioetanol las principales enzimas son las celulasas y hemicelulasas:

1.2.2.2.1. Las enzimas celulasas

Son usualmente una mezcla de varias enzimas. Catalizan la endohidrólisis de β -(1 \rightarrow 4)-D enlaces glucosídicos de la celulosa y β -D-glucanos de cereales. A pesar de la discordancia presentada por algunos autores relacionada con su especificidad y su modo de acción, si coinciden generalmente en la existencia de tres grupos principales involucrados en los procesos de hidrólisis¹⁵:

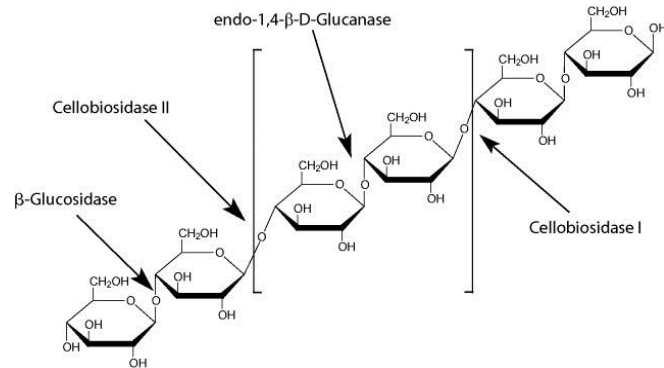
¹³ MARTÍNA, Carlos, GALBEC, Mats, WAHLBOM, Fredrik, HAHN-HÄGERDAL, Bärbel; JÖNSSON, Leif J. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilising *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology*. 2002, vol. 31, nro. 3, pp. 274-282.

¹⁴ Effect of hemicellulose and lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose from brewer's spent grain. MUSSATTO, Solange I.; FERNANDES, Marcela; MILAGRES, Adriane M.F; ROBERTO, Inês C.. *Enzyme and Microbial Technology*. 2008, vol. 43, nro. 2, pp.124-129.

¹⁵ Aldrich, Sigma. Sigma Aldrich. [En línea] [Citado el: 05 de Abril de 2017.] www.sigmaaldrich.com

- Las endo- β -(1-4)-D-glucanasas (GEs) romperán la celulosa en sus regiones interiores no terminales, obteniendo oligosacáridos. La endoglucanasa actúa al azar en el interior del polímero, hidrolizando enlaces β -(1,4) y generando nuevos finales de cadena no reductores. Puede actuar sobre celodextrinas y derivados sustituidos como carboximetilcelulosa (CMC) e hidroximetilcelulosa (HMC), así como celulosa amorfa, pero no actúa ni sobre celulosa cristalina ni sobre celobiosa. Supone, aproximadamente un 20% del total de proteínas del complejo.
- Dos formas de celubiohidrolasas (CBH) son consideradas exo- β -(1 \rightarrow 4)-D-glucanasas, liberando disacáridos de celubiosa de las cadenas de celulosa reduciendo el extremo (CBHI) y no reduciendo el extremo (CBHII). Esta enzima tiene actividad sobre celulosa cristalina y amorfa, y sobre celodextrinas, pero no actúa sobre derivados sustituidos ni sobre celobiosa. Este enzima constituye del 50-80% del complejo celulolítico. La glucohidrolasa se encuentra en pequeña proporción y actúa sobre los extremos no reductores liberando unidades de glucosa. Tiene actividad sobre celulosa amorfa, celo-oligosacáridos y CMC.
- β -Glucosidasa es una exohidrolasa que obtiene monosacáridos de glucosa de solubles oligosacáridos como la celubiosa. La β -glucosidasa hidroliza celobiosa y oligosacáridos de pequeño tamaño, y es absolutamente necesaria para evitar la fuerte inhibición que sobre las endo y exoglucanasas produciría la celobiosa si se acumulara en el medio de reacción

Figura 2: Estructura de la celulosa



Fuente: Aldrich, Sigma. Sigma Aldrich. [En línea] [Citado el: 05 de Abril de 2017.]
www.sigmaaldrich.com

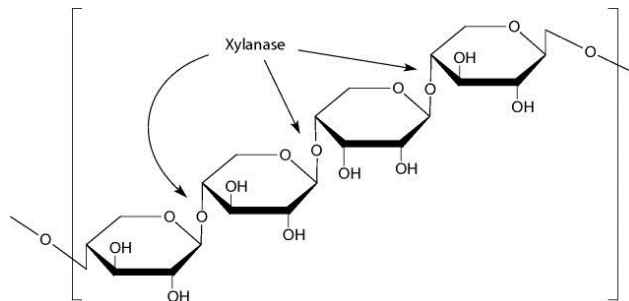
1.2.2.2. Las enzimas hemicelulasas

En adición a los tres grupos principales de enzimas celulasas, existen también un número de enzimas auxiliares que atacan la hemicelulosa, tales como glucuronidasas, acetilesterasas, xilanasas, beta-xilosidasas, galactomananasas y glucomanasas.

Generalmente son preparaciones de enzimas glicolíticas que contienen xilanasas, mananasas y otras enzimas.

- Xilanasas cataliza la endohidrólisis de beta-(1→4)-D-enlaces xilosídicos en xilano obteniendo varios beta-(1→4)-D-xilooligosacáridos.

Figura 3: Estructura de la hemicelulosa.



Fuente: Aldrich, Sigma. Sigma Aldrich. [En línea] [Citado el: 05 de Abril de 2017.]
www.sigmaaldrich.com

1.2.3. **Etapas de fermentación:** Indica la degradación anaeróbica de la glucosa u otros azúcares para obtener energía en forma de ATP y etanol¹⁶. Un organismo ideal para la tecnología biomasa-etanol, debe tener un alto rendimiento de etanol, rango amplio de sustrato utilizado, resistencia a componentes inhibidores, capacidad para soportar altas concentraciones de azúcares y de etanol, altas temperaturas, bajo pH y mínima formación de subproductos¹⁷. Desafortunadamente todas estas características no existen en ningún organismo silvestre y se está buscando desarrollar microorganismos, los cuales podrían por lo menos parcialmente satisfacer estos requerimientos¹⁸. La fermentación puede ser llevada a cabo en reactor batch, en semicontinuo o continuo. Los reactores semicontinuos son ampliamente utilizados debido a que combinan las características del reactor continuo y por lotes¹⁹.

Dupont encabeza la lista de las compañías con plantas en operación a escala comercial, la cual abrió sus puertas en octubre del 2015, con una capacidad de producción de 30 millones de galones al año, considerada como la planta más grande a nivel mundial.

Según estudios de PTI Solutions, se cree que posiblemente sean necesarios unos 5 años más para la exitosa implementación de la tecnología, la cual tiene como principales inconvenientes en este momento el manejo de la biomasa, la conversión de carbono, reacciones cinéticas y costos de las enzimas y químicos, siendo el mayor reto es encontrar un pretratamiento y un sistema de enzimas de bajo costo y la fermentación conjunta de C5 y C6.

1.3. TIPOS DE PRETRATAMIENTOS

¹⁶ LEHNINGER, Albert L.; COX, Michael M.; NELSON, David L. Principles of biochemistry. W H Freeman & Co. 2005 pp. 1340.

¹⁷ ZHANG, M, Picataggio, S. Microorganism development for bioethanol. Washington, DC : Taylor and Francis, pp.163–178.

¹⁸ Zhang, Yanping; Zhu, Yan; Zhu, Yang; Li, Yin. The importance of engineering physiological functionality into microbes. Trends in Biotechnology. 2009, vol. 27, nro. 12, pp. 664-672.

¹⁹ BALAT. Op cit, p. 872.

Los métodos de pretratamiento pueden ser químicos, físicos o biológicos. Algunos métodos incorporan varios efectos²⁰.

Pretratamientos Físicos

Estos pretratamientos dividen el material lignocelulósico en partículas finas, que poseen una relación superficie/volumen alta; ello trae como resultado que la celulosa se hace altamente susceptible a la hidrólisis. La acción mecánica también causa una reducción de la cristalinidad y del grado de polimerización de la celulosa. Tales como conminución mecánica, radiación de alta energía y pirolisis.

Pretratamientos Químicos

Los pretratamientos químicos dan como resultado la disolución de la celulosa y hemicelulosa de los materiales lignocelulósicos. La utilización de reactivos reduce la cristalinidad celulósica y rompen el sello de lignina. Son ejemplos de pretratamiento químico: ozonólisis, hidrólisis ácida, hidrólisis alcalina, deslignificación oxidativa, proceso organosolv.

Pretratamiento físico-químicos

Todos los pretratamientos de esta categoría consideran el uso del vapor para modificar la estructura lignocelulósica. Son ejemplos de pretratamientos fisicoquímicos: Explosión a vapor, Explosión con Amonio AFEX.

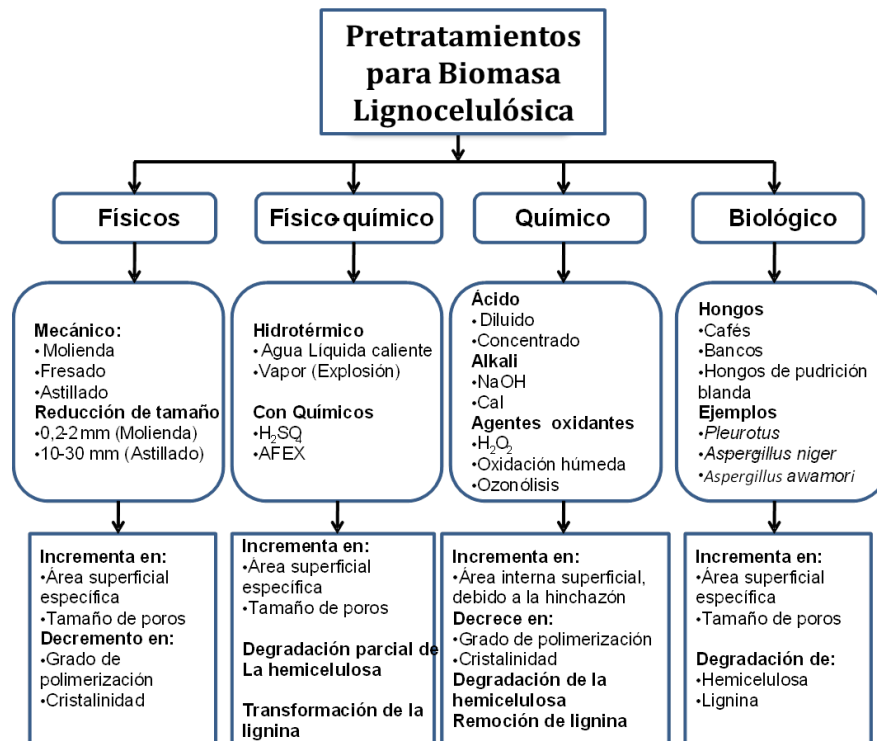
Pretratamientos biológicos

Estos pretratamientos usan microorganismos degradadores de madera que atacan a la lignina. Estos incluyen bacterias, hongos de pudrición blanda, marrón y blanca.

²⁰ HIMMEL, M. E., BAKER, J.O., OVEREND, R.P Pretreatment of lignocellulosic biomass. McMillan, J.D. Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production, ACS Symposium Series. 1994, Vol. 566 pp. 292–324.

En la Figura 4 se puede apreciar un resumen de los métodos de pretratamiento aplicados y se presentan algunas ventajas y desventajas. Estas características, son similares para diferentes tipos de pretratamientos.

Figura 4: Métodos de pretratamientos más comunes y sus posibles efectos



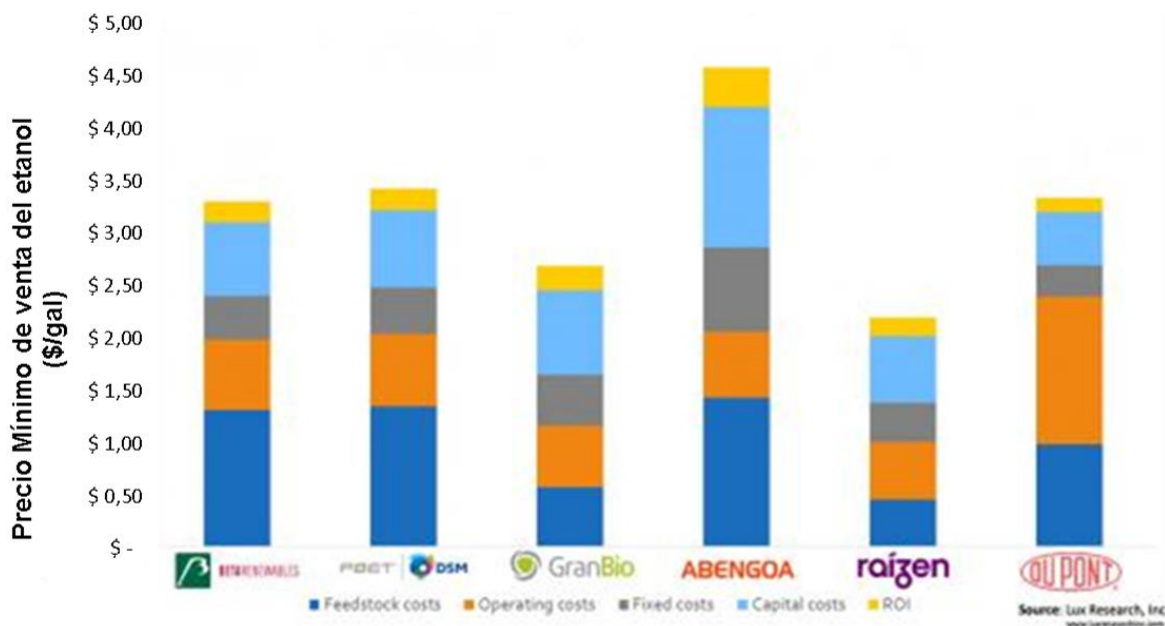
Fuente: TALEBNIAA, Farid; KARAKASHEVA, Dimitar; ANGELIDAKI, Irini. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. Bioresource Technology. 2010, vol. 101, nro. 210, pp. 4744-4753.

1.4. SITUACIÓN ACTUAL DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ETANOL.

Seis compañías ya han puesto en marcha las instalaciones de etanol celulósico, pero con costos muy variables en dónde indican que todavía se necesita

innovación para hacer competitivos los biocombustibles de próxima generación, según Lux Research²¹

Gráfica 1: Precio Mínimo de venta de etanol producido por las compañías con operación a escala comercial.



Fuente: BIOFUEL DIGEST. The Digest’s 2017 Multi-Slide Guide to Cellulosic Biofuels – When, Where and How?. Sitio web, Lux Research publication: Michele Rubino y Michael Schultz.
<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2017/05/04/76408/20/>.

Raizen presenta el menor precio mínimo de venta de etanol proyectado de \$ 2,17 por galón, mientras que la instalación de Hugoton de 500 millones de dólares de Abengoa tiene el precio más alto de \$ 4.55, con el costo de la materia prima emergiendo como la variable más crítica.

²¹ BIOFUEL DIGEST. The Digest’s 2017 Multi-Slide Guide to Cellulosic Biofuels – When, Where and How?. Sitio web, Lux Research publication: Michele Rubino y Michael Schultz.
<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2017/05/04/76408/20/>.

"Mejorar la agregación de las materias primas y reducir el costo de las materias primas es crítico para lograr la paridad de costos en el etanol celulósico, ya que el costo de la materia prima puede afectar el costo total en un 40%", dijo Yuan-Sheng Yu, analista de Lux Research y autor principal del informe titulado "Uncovering the Cost of Cellulosic Ethanol Production", en enero de 2016.

Las mejoras en el rendimiento del pretratamiento, el rendimiento y el precio de las enzimas y la eficacia de la fermentación podrían reducir los costos en hasta un 16%. Research construyó un modelo de costos integral basado en seis materias primas celulósicas y tres tecnologías de pretratamiento. Entre sus hallazgos:

El costo de la materia prima es un diferenciador clave. Dos compañías con el menor precio mínimo proyectado de venta de etanol, GranBio y Raizen, utilizan las materias primas celulósicas más baratas. La paja de caña de azúcar y el bagazo de caña de azúcar costaron \$ 40 y \$ 38 por tonelada métrica seca (MT), respectivamente, comparada con la de maíz (\$ 90) usada por Abengoa y POET-DSM y paja de trigo (\$ 75) usada por Beta Renewables.

La instalación de Hugoton de Abengoa costó 500 millones de dólares, pero a pesar de obtener créditos económicos para una unidad de generación de 21 MW en sitio, se proyecta que tendrá el precio de venta más alto para el etanol de 4,55 dólares por galón. Abengoa se declaró en bancarrota en Estados Unidos y la planta fue vendida a Synata Bio²².

DuPont crea nueva economía. Incluso sin créditos de electricidad, DuPont tiene un precio de venta proyectado de \$ 3.31 por galón, similar a Beta Renewables y POET-DSM, en su planta de 30 MGA. Utiliza mejores procesos de agregación de

²² HIGH PLAINS MISWEST AG JOURNAL. Hugoton cellulosic ethanol plant sold out of bankruptcy. http://www.hpj.com/ag_news/hugoton-cellulosic-ethanol-plant-sold-out-of-bankruptcy/article_ae8fb952-c85f-11e6-87dc-0b12cf1982e3.html. Consultado el 21 de mayo de 2017.

materias primas, reduciendo el precio de los residuos de maíz de \$ 90 por TM seca a \$ 52 por TM seca.

Poet anuncio que está produciendo 70 galones de etanol por TM seca de biomasa y que espera aumentar los rendimientos con la implementación de nuevas enzimas desarrolladas por DSM²³. Los costos de las plantas que están operando comercialmente son Beta Renovables, POET/SM, Raizen/Logen, Granbio y Dupont.

Tabla 1: Plantas comerciales de producción de etanol celulósico actualmente en operación²⁴.

Compañía	Ubicación	Cap. (MMgalon/año)	Materia Prima	Startup	Capex (MM\$)
Beta renovables	Italia	13	Paja de arroz y trigo	Q1 2013	150 MM€
POET/DSM	US	22	Rastrojo de maíz	Q4 2014	275
Raizen/Logen	Brazil	21	Bagazo de caña de azucar	Q4 2014	100
Granbio	Brazil	21	Bagazo de caña de azúcar	Q4 2014	265
DuPont	US	30	Rastrojo de maíz	Q4 2015	225

Nombre de la fuente: BIOFUEL DIGEST. The Digest's 2017 Multi-Slide Guide to Cellulosic Biofuels – When, Where and How?. Sitio web, Lux Research publication: Michele Rubino y Michael Schultz. <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2017/05/04/76408/20/>.

El Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) del Departamento de Energía desempeñó un papel crucial en el desarrollo de la tecnología que ha llevado a compañías como DuPont, POET y Abengoa a abrir instalaciones a

²³ POET-DSM. POET-DSM plans on-site enzyme manufacturing facility at Project Liberty - <http://poetdsm.com/pr/poet-dsm-plans-on-site-enzyme-mfg-at-liberty>. Consultado el 20 de mayo de 2017. Publicado el 16 de febrero de 2017.

²⁴ BIOFUEL DIGEST, Op Cit.

escala comercial para convertir la biomasa en combustibles de transporte limpios. Las tres empresas recurrieron a NREL para la experiencia en biocombustibles del laboratorio: POET para pretratamiento, Abengoa para análisis de composición y DuPont para varios pasos cruciales en el proceso²⁵.

DuPont trabajó con NREL para crear mejores tecnologías de pretratamiento de biomasa y producción de etanol. Su colaboración se centró en dos áreas clave. En una área, el equipo trabajó en el desarrollo, optimización y ampliación de *Zymomonas mobilis* -una bacteria que mejora la fermentación de los azúcares de biomasa- para la producción de biocombustibles. En otra área, NREL apoyó a DuPont en el desarrollo de un proceso de pretratamiento de amoníaco suave adecuado para residuos de hojarasca de maíz. Más de 10 patentes comunes de DuPont-NREL de los Estados Unidos se publicaron a partir de las innovaciones desarrolladas en estas dos áreas²⁶.

2. COMBINACIÓN DE PRETRATAMIENTOS MECÁNICOS Y TERMOQUÍMICOS EN DISCONTINUO

El objetivo de este capítulo es encontrar la mejor combinación de métodos de pretratamiento mecánicos y termoquímicos en discontinuo. El capítulo inicia con la revisión de los diferentes métodos de pretratamiento y la justificación del tipo de pretratamiento termoquímico a utilizarse, con base en el estado del arte y a su amplia utilización, factor clave para la comparación de las tecnologías.

²⁵ NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. NREL Science Central to Success of New Biofuels Projects: DuPont-NREL Partnership Delivered Key Innovations for Large Scale Cellulosic Ethanol Facility in Iowa. <http://www.nrel.gov/news/features/2015/16468>. Consultado del 20 de mayo de 2017. Publicado febrero 23 de 2015.

²⁶ OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY. Largest Cellulosic Ethanol Plant in the World Opens October 30. <https://energy.gov/eere/bioenergy/articles/largest-cellulosic-ethanol-plant-world-opens-october-30>. Consultado el 20 de Mayo, publicado el 26 de Octubre de 2015.

Asimismo, por medio de la revisión del estado del arte y teniendo en cuenta la disponibilidad de equipos, se identificaron y se seleccionaron dos tipos de pretratamiento de disminución de tamaño de partícula, los cuales se compararon de manera experimental, con el fin de obtener la mejor combinación y secuencia de proceso de pretratamiento en discontinuo con respecto a los rendimientos en la hidrólisis enzimática.

2.1. MÉTODOS DE PRETRATAMIENTOS: UN ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE.

La etapa de pretratamiento es clave para la conversión bioquímica de combustibles y químicos, ya que de esta etapa depende la topología del proceso y los costos asociados al mismo.

A principios del siglo XIX, se pretrataba la biomasa celulósica en busca de realizar una fuerte hidrólisis ácida con el fin de hidrolizar la celulosa en azúcares fermentables, sin embargo, gran parte de la hemicelulosa era degradada²⁷.

Después de la segunda guerra mundial solo una compañía de la unión soviética tuvo éxito a escala comercial, 40 plantas hasta 1986, con una capacidad de 1000 ton madera/día, produciendo 195 millones de litros de etanol; su éxito se debió a la utilización de coproductos como la levadura, furfural y lignina como combustible. Sin embargo, las biorefinerías a partir de lignocelulosa difícilmente podrían ser industrializadas debido a la ausencia de la competitividad de las tecnologías que han sido estudiadas por más de 100 años, con el precio del petróleo actualmente, situación que sería diferente en el largo plazo cuando las reservas de

²⁷ SHERRARD, E.C.; KRESSMAN, F.W. Review of processes in the United States prior to World War II. *Industrial Engineering Chemistry*. 1945, vol. 37, nro. 1, pp. 5–8.

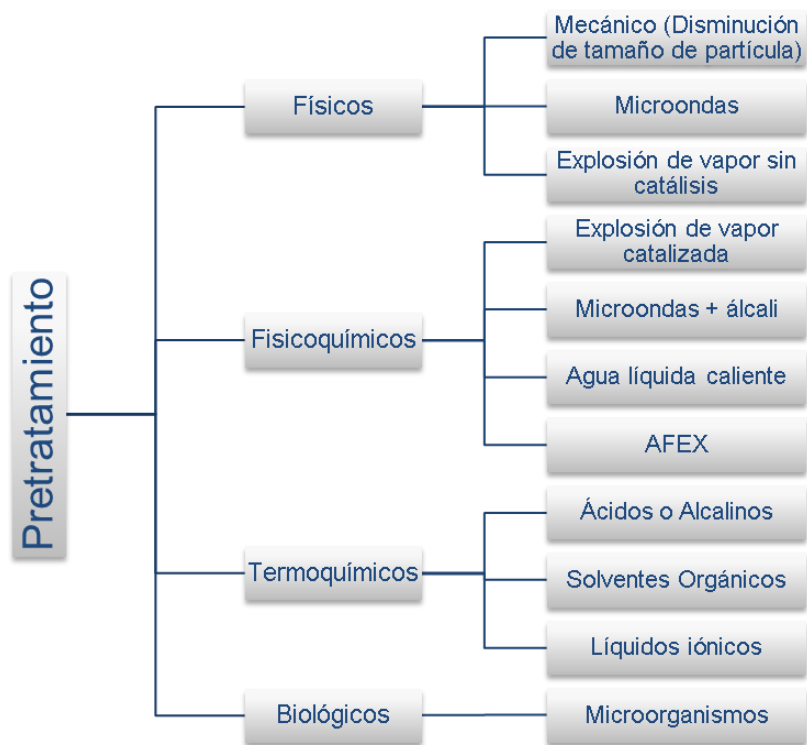
combustibles fósiles empiecen a escasear, así mismo, el concepto de multiproducto podría hacer el proceso más eficiente²⁸.

2.1.1. Mecanismos de pretratamiento para la conversión bioquímica de biomasa (Termoquímicos, físicos, fisicoquímicos y biológicos): Hay múltiples tipos de pretratamiento que han sido y están siendo estudiados con el fin de encontrar una alternativa que logre una reducción de costos del proceso de conversión bioquímica, generalmente se identifican de tipo químico (termoquímicos), físico, fisicoquímico, biológico y combinaciones de ellos. Generalmente, los métodos de pretratamiento se clasifican como se muestra en la 2.1.2.

2.1.3. Figura 5.

Figura 5: Categorías de procesos de pretratamiento de biomasa usadas actualmente. Editado de Mupondwa et al 2017.

²⁸ HONGZHANG, Chen, WANG, Lang. Technologies for Biochemical Conversion of Biomass. En: Pretreatment strategies for biochemical conversion of biomass. Primera Edición. Londres: Elsevier, 2017, p. 39. (284p, ISBN: 9780128025949)



Nombre de la fuente: Mupondwa, Edmund; Li, Xue; Tabil, Lope; Sokhansanj, Shahab; Adapa, Phani. Status of Canada's lignocellulosic ethanol: Part I: Pretreatment technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017, vol. 72, p. 180. pp. 178-190.

2.1.3.1. Mecanismos de pretratamientos termoquímicos para la conversión bioquímica de biomasa: Los métodos químicos, generalmente requieren de condiciones de temperatura y presión de 120°C a 220°C, así mismo, el tiempo de residencia es inversamente proporcional a la temperatura utilizada, es decir, a mayor temperatura se requiere de tiempos menores (del orden de unos pocos minutos a temperaturas elevadas y de horas a bajas temperaturas); de las condiciones utilizadas depende la calidad del pretratamiento y las reacciones de degradación que se den, motivo por el cual deben ser estudiadas cuidadosamente.

En cada tipo de pretratamiento se pueden obtener rendimientos de conversión de hemicelulosa y celulosa muy cercanos al 100%, la clave está en definir hasta donde se tiene que llegar para conseguirlo, que implicaciones técnicas tiene implementarlo a escala industrial y cuánto cuesta, teniendo en cuenta la calidad de los subproductos obtenidos y su posible utilización.

En la Tabla 2, se describe de qué manera actúan en la estructura lignocelulósica los pretratamientos químicos más estudiados hasta el momento: ácidos, bases, agua líquida caliente y solventes orgánicos.

Tabla 2: Efecto del pretratamiento en la estructura lignocelulósica.

Pretratamiento químico	Efecto en Deslignificación	Efecto en hidrólisis de carbohidratos
Pretratamiento con álcali	Las macromoléculas de lignina son rotas y pueden ser disueltas en la solución. Fractura los enlaces entre α -aril-eter y α -alquil-eter; los enlaces fenólicos y no fenólicos β -aril éter. Cuando el NaOH es suficiente ocurre la deslignificación, cuando no, ocurren reacciones de condensación ²⁹ .	Reacción de la celulosa: Bajo condiciones de alta temperatura y álcali fuerte, las macromoléculas de la celulosa se pueden romper, lo que incrementa el número de terminales reducidos promoviendo la reacción de <i>peeling</i> . Hidrólisis de la hemicelulosa: La reacción de deacetilación es la más rápida y completa. 100-150°C: La principal reacción es la peeling. 150-160°C: la reacción de hidrólisis es la más importante. La degradación de componentes está entre 100°C y 150°C, la xilosa se degrada por encima de los 160°C ³⁰ .
Pretratamiento con ácido.	La reacción principal que sucede a la lignina proviene del hidrógeno y dióxido de sulfuro hidratado; la mayor parte de la sulfonación es	Principalmente, ocurren reacciones de hidrólisis ácida. Hidrólisis de la hemicelulosa: Principalmente los grupos acetilos dejan la estructura de la

²⁹ Ibid., p. 40-42

³⁰ Ibid., p.p. 42-43

	<p>C_{α} y ocasionalmente C_{γ}, lo cual aumenta la solubilidad de la lignina, sin embargo el fraccionamiento del enlace α-aril éter suma solo del 6 al 8% de la lignina total³¹.</p>	<p>hemicelulosa, así mismo, la velocidad de la disolución de la hemicelulosa es más rápida que la lignina. Las reacciones de hidrólisis surten efecto con temperaturas superiores a 100°C y suficientes H⁺. Hidrólisis de la celulosa: Bajo altas condiciones de temperatura, solo poca celulosa se disuelve, sin embargo, los enlaces glucosídicos tienden a romperse y disminuye el grado de polimerización de la celulosa³².</p>
<p>Agua líquida caliente.</p>	<p>De 80 al 90% de la lignina contenida en la biomasa queda en la biomasa pretratada. El incremento de temperatura sugiere que se dan reacciones de condensación. La lignina derivada de pretratamientos de mayor severidad, muestras mayor inhibición en la hidrólisis enzimática³³. La lignina está siempre ligada a las hemicelulosas a través del enlace covalente α-O-4, la lignina del sólido residual es una lignina de p-hidroxifenil-guaiacil-siringil (H-G-S)³⁴</p>	<p>La hemicelulosa se descompone primero en oligómeros de la xilosa, ácidos glucurónicos y ácido acético. Los productos primarios pueden ser degradados dependiendo de las condiciones del pretratamiento en monómeros de xilosa, furfural, ácidos glicólicos, ácido fórmico y otros³⁵.</p>
<p>Tratamiento</p>	<p>La lignina obtenida es de</p>	<p>Permite la separación de celulosa</p>

³¹ *Ibíd.*, p.p. 43-44

³² *Ibíd.*, p.p. 44-45

³³ KO, Ja Kyong; KIM, Youngmi; XIMENES, Eduardo; LADISCH, Michael R. Effect of liquid hot water pretreatment severity on properties of hardwood lignin and enzymatic hydrolysis of cellulose. 2015, vol.112, nro. 2, pp. 252. pp. 252-262.

³⁴ ZHUANG, X.; YU, Q.; WANG, W.; QI, W.; WANG, Q.; TAN, X; YUAN, Z. Decomposition behavior of hemicellulose and lignin in the step-change flow rate liquid hot water. Applied Biochemical Biotechnology. 2012, vol. 168, nro. 1, p. 213. pp. 206–218.

³⁵ ZHUANG, Xinshu; WANG, Wen; YU, Qiang; QI, Wei; WANG, Qiong; TAN, Xuesong; ZHOU, Guixiong; YUAN, Zhenhong. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. Bioresource Technology. 2016, vol 199, pp. 69. pp. 68-75.

<p>con solventes orgánicos: Etanol, glicolalcohol, metilacetato, etilacetato, etc. Pueden estas mezclados con solventes inorgánicos como ácidos o bases.</p>	<p>alta calidad, ya que se referencia que contiene propiedades superiores, falta de azufre, bajo peso molecular, repelencia del agua y puede ser usado para productos de alto valor agregado, tales como adhesivos, resinas para recubrimientos, construcción, madera contrachapada, grasa, etc.³⁶. El material pretratado requiere ser lavado y en el método tradicional con agua, la lignina se redeposita y absorbe nuevamente en la fibra³⁷.</p>	<p>de alta calidad, recuperada en los sólidos³⁸, mientras que la hemicelulosa es casi completamente hidrolizada utilizando solventes orgánicos con altas concentraciones de ácido. Son altamente volátiles, flamables o tóxicos, por lo cual debido a las altas temperaturas se requieren equipos que soporten altas presiones.</p>
--	--	--

Hay otros métodos de pretratamientos químicos menos investigados como lo son el tratamiento con Ozono, que debido a la cantidad de ozono requerido, los costos de fabricación son altos, otros métodos como el tratamiento con oxidación húmeda, donde el aire/oxígeno junto con agua o peróxido de hidrógeno pretrata la biomasa a altas temperaturas; escalado industrial de este pretratamiento es difícil, debido a los altos costos del peróxido de hidrógeno y de la naturaleza combustible del oxígeno puro³⁹.

2.1.3.2. Mecanismos de pretratamientos físicos para la conversión bioquímica de biomasa.

³⁶ ARATO, Claudio, PYE, E. Kendall; GJENNESTAD, Gordon. The Lignol Approach to Biorefining of Woody Biomass to Produce Ethanol and Chemicals. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2005, vol. 121, p. 878. pp. 871-882.

³⁷ WANG. Op. cit. p. 46.

³⁸ ZHANGA, Ke; PEIB, Zhijian; WANGA, Donghai. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review. *Bioresource Technology*. 2016, vol. 199, p. 22. pp. 21-33.

³⁹ BAJPAI, Pratima. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass*. SpringerBriefs in Molecular Science. 2016, p. 40. Pp. 17-70.

Pretratamiento mecánico (Disminución de tamaño de partícula): Para lograr aumentar los rendimientos en la hidrólisis, la pared celular debe reducirse en tamaño al orden de nanómetros, proceso que requiere altos consumos energéticos. La composición química no se modifica significativamente, sin embargo, la biomasa muestra cualidades químicas y físicas como talla uniforme, alta área superficial, buena dispersión, adsorción, solubilidad y reactividad química. Han sido utilizados equipos como molinos de bolas, molinos de compresión, de rodillos dobles, etc.,.

Tratamiento con microondas: Es un método de pretratamiento donde se aplica un campo electromagnético a la estructura molecular produciendo reacciones química y físicas⁴⁰. Diferentes solventes pueden ser utilizados, aquellos con alto punto de ebullición como el glycerol, etilenglicol, tetrahidrofurfuril alcohol y otros compuestos orgánicos como dimetilsulfóxido mejoran la deslignificación⁴¹. Sin embargo, su aplicación industrial sería muy costosa.

Se han testeado también pretratamientos con fluidos supercríticos con CO₂ y agua principalmente, así como otros menos estudiados como mezclas ácido acético-agua, ácido acético-supercritical CO₂, con presiones de operación por encima de 3000 psi⁴². Los costos asociados a estos procesos son aun indeterminados.

2.1.3.3. Mecanismos de pretratamientos físicoquímicos para la conversión bioquímica de biomasa.

⁴⁰ PENG, Huadong; CHEN, Hongzhang; QU, Yongshui; LI, Hongqiang, XU, Jian. Bioconversion of different sizes of microcrystalline cellulose pretreated by microwave irradiation with/without NaOH. *Applied Energy*. 2014, vol. 117, p. 142. pp. 142-148.

⁴¹ BINOD, Parameswaran; SINDHU, Raveendran; SINGHANIA, Reeta Rani, VIKRAM, Surender, DEVI, Lalitha, NAGALAKSHMI, Satya; KURIEN, Noble; SUKUMARAN, Rajeev K.; PANDEY, Ashok. Bioethanol production from rice straw: An overview. *Bioresource Technology*. 2010, vol. 101, p. 4771. pp. 4767-4774

⁴² WANG. Op. cit. p. 49.

Explosión de vapor: Es uno de los pretratamiento mayormente utilizados y estudiados. Utiliza las interacciones químicas y físicas en orden de romper efectivamente la estructura lignocelulósica, el pretratamiento químico está presente en forma de hidrólisis de los enlaces glucosídicos contenidos dentro de la estructura de hemicelulosa y celulosa junto con la eliminación y / o redistribución de la lignina. La separación de estos grupos acetilo en ácido acético así como la naturaleza ácida del agua a altas temperaturas promoverá la hidrólisis adicional de la hemicelulosa⁴³. El pretratamiento físico se produce durante la rápida descompresión del sistema. Esta rápida expansión vaporiza el agua saturada dentro de las fibrillas, descompone los enlaces moleculares, resultando en una matriz lignocelulósica altamente accesible a las enzimas⁴⁴.

Se expone el material a altas presiones y temperaturas por un corto periodo de duración después del cual despresuriza rápidamente el sistema, rompiendo la estructura de las fibrillas. Este método de pretratamiento utiliza temperaturas a partir de 190°C-270°C y tiempos de residencia de 1 a 10 min. Así mismo, se pueden utilizar también catalizadores ácidos para mejorar la hidrólisis de la hemicelulosa y la digestibilidad de la celulosa para una posterior hidrólisis enzimática.

El pretratamiento de explosión a vapor ha sido llevado a cabo también en dos etapas, una primera a 180°C, con el objetivo de solubilizar la hemicelulosa y una segunda etapa a temperaturas de 210-240°C, con el fin de fraccionar la celulosa, este sistema incrementa los rendimientos así como los costos relacionados con los equipos y energía adicional utilizada⁴⁵.

⁴³ C. Vanasse, E. Chornet; Lemonnier, J. P.; Overend, R. P. Preparation and Processing of Medium and High Consistency Biomass Suspensions. En: Research in Thermochemical Biomass Conversion. Primera Edición. Nueva York: Elsevier, 1988, p. 766. pp.766-778.

⁴⁴ CARRASCO, F. Principles of biomass fractionation. Afinidad. 1989, vol. 46, nro. 423. p. 425. pp. 425-429.

⁴⁵ TENGBORG, Charlotte; STENBERG, Kerstin; GALBE, Mats; ZACCHI, Guido; LARSSON, Simona; PALMQVIST, Eva; HAHN-HÄGERDAL, Bärbel. Comparison of SO₂ and H₂SO₄

AFEX: El pretratamiento AFEX, por sus siglas en inglés (Ammonia Fiber Explosion) es una metodología alcalina, a alta presión (>250 psi) con descompresión explosiva. El punto más importante en el pretratamiento con amoníaco es proporcionar un contacto suficiente entre la biomasa y el amoníaco, que se facilita en reactores presurizados. Después de finalizar el pretratamiento se reduce repentinamente la presión y la mayor parte del amoníaco se vaporiza después de despresurizar los materiales. El pretratamiento es principalmente eficiente con residuos agrícolas, pero no en materiales con alto contenido de lignina⁴⁶.

El amoníaco es menos corrosivo en comparación con los pretratamientos catalizados con ácido y, por lo tanto, los costos del equipo son más bajos en comparación con el equipo para el pretratamiento con ácido diluido. La recuperación casi completa del amoníaco es posible. Las cantidades residuales de amoníaco en el sólido aumentan el contenido de nitrógeno de la biomasa que tiene un efecto positivo en la fermentación⁴⁷.

El único producto del pretratamiento AFEX es una fracción sólida que puede usarse en pretratamientos subsiguientes sin neutralización o detoxificación, el pretratamiento AFEX con amoníaco anhidro puede realizarse con una alta carga de sólidos (60-90%)⁴⁸.

impregnation of softwood prior to steam pretreatment on ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1998, vol. 70-72, p. 6. pp. 1-15.

⁴⁶ CHUNDAWAT, SPS; BALS, B; CAMPBELL, T; SOUSA, L;GAO, D; JIN, M; ERANKI, P; GARLOCK, R;TEYMOURI, F; BALAN, V; DALE, BE. Primer on ammonia fiber expansion pretreatment. En: *Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals*. Primera edición, Wiley, 2013. pp. 538

⁴⁷ LAU, Ming W, GUNAWAN, Christa; DALE, Bruce E. The impacts of pretreatment on the fermentability of pretreated lignocellulosic biomass: a comparative evaluation between ammonia fiber expansion and dilute acid pretreatment. *Biotechnol Biofuels*. 2009, p. 3, pp.1-11.

⁴⁸ WYMAN, Charles E., DALE, Bruce E., ELANDER, Richard T., HOLTZAPPLE, Mark, LADISCH, Michael R., LEE, Y.Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource Technology*. 2005, vol. 96, nro. 18, p. 1962.dai pp. 1959 -1966.

El amoníaco es una sustancia tóxica, inflamable y volátil. La operación del pretratamiento de AFEX requiere consideraciones técnicas para un proceso peligroso, lo cual incrementa los costos operativos y de capital. La recuperación y reutilización del amoníaco es necesaria debido a su costo, así como a los aspectos ambientales⁴⁹.

Hay otros pretratamientos similares al AFEX, que difieren principalmente en el reactor utilizado, el FIBEX (*Fiber Extrusion*), se da de manera continua a través de una extrusora, el ARP (*Ammonia Recycled Percolation*), implica un reactor de percolación con amoníaco reciclado, en el que la biomasa es alimentada a un reactor empacado a temperaturas de 150-180°C y SAA (*Soaking Aqueous Ammonia*) el cual es desarrollado en un horno convencional a temperaturas entre 25-65°C, por largos periodos de tiempo de 1 a varios días o temperaturas de 60-120°C por periodos de tiempo más cortos de 1 a 24 horas. La adición de peróxido de hidrógeno mejora la deslignificación, sin embargo, se torna inestable y costoso⁵⁰.

2.1.3.4. Mecanismos de pretratamientos biológicos para la conversión bioquímica de biomasa: Los pretratamientos biológicos se enfocan en remover lignina y modificar la matriz hemicelulosa-celulosa a través de enzimas que contienen microorganismos lignolíticos y celulíticos, los hongos de pudrición blanca pueden descomponer la lignina, así como la hemicelulosa y celulosa, los hongos de pudrición parda, pueden cambiar la naturaleza de la lignina, pero no

⁴⁹ Eggeman, Tim; Elander, Richard T. Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresource Technology*. 2005, vol., 96, nro. 18, pp. 2019-2025

⁵⁰ RAMIREZ, RS; HOLTZAPPLE, M; PIAMONTE, N. Fundamentals of biomass pretreatment at high pH. En: *Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals*. Primera edición, Wiley, 2013. pp. 538

pueden descomponerla y los hongos de pudrición blanda muestran poca habilidad para descomponer la lignina.

Los pretratamientos biológicos son normalmente llevados a cabo en condiciones suaves, presentan pocos efectos adversos y producen pocos inhibidores, sin embargo, debido a la baja velocidad de descomposición, es un proceso que puede tardar de días a semanas, tiempo muy largo para una aplicación a escala industrial⁵¹.

2.1.4. Pretratamiento con ácido sulfúrico diluido, ventajas y retos tecnológicos: El ácido sulfúrico diluido ha sido el catalizador más estudiado a través de la historia de los procesos de conversión de biomasa. Inicialmente (año 1819), se utilizó ácido concentrado y diluido como catalizador en la conversión directa de la biomasa celulósica a azúcares. Se construyeron incluso plantas que no operaron por mucho tiempo debido a inconvenientes técnicos y dificultades comerciales.

Después de la segunda guerra mundial, la demanda de etanol se disparó y los estudios se encaminaron a hidrólisis ácida en dos etapas: redujeron las condiciones de operación en una primera etapa con el fin de recuperar los azúcares provenientes de la hemicelulosa y una etapa posterior de hidrólisis ácida más severa para convertir la celulosa en glucosa⁵². Muchas de las condiciones fueron seleccionadas para una completa hidrólisis de la celulosa, permitiendo la degradación de las pentosas, ya que las pentosas no eran fermentables por los microorganismos disponibles⁵³.

⁵¹ WANG. Op. cit. p. 51.

⁵² GRETHLEIN, H.E. AND CONVERSE, A.O. Continuous acid hydrolysis of lignocelluloses for production of xylose, glucose, and furfural, in Food, Feed, and Fuel from Biomass, New Delhi: Oxford & IBH Publishing Company, 1991, p. 267–279.

⁵³ HALLAC, Bassem B.; RAGAUSKAS, Arthur J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2011, vol. 5, nro.2, pp. 215–225.

En 1970 se descubrieron las enzimas celulasas como catalizadores en el proceso de conversión celulosa a glucosa⁵⁴, sin embargo, inmediatamente fue claro que los rendimientos de la hidrólisis enzimática eran bajos lo que llevó a los investigadores a buscar pretratamientos para incrementar la accesibilidad de la celulosa⁵⁵.

Muchos procesos para incrementar la accesibilidad de la celulosa fueron estudiados y patentados, por ejemplo, Foody patentó un proceso de pretratamiento de concentraciones del 0.15-1% de H₂SO₄ a 260-1000 psi.

En las dos últimas décadas el desarrollo de cepas capaces de fermentar pentosas y hexosas, ha permitido obtener valor de todos los azúcares contenidos en la celulosa y hemicelulosa. En consecuencia, el paradigma actual para la producción de etanol a partir de biomasa celulósica es recuperar tanto azúcar como sea posible de celulosa y hemicelulosa en las operaciones combinadas de pretratamiento e hidrólisis enzimática⁵⁶.

2.1.4.1. Efecto del bajo pH en los sólidos de la biomasa

La celulosa: es un polímero lineal de glucosa que típicamente representa el 35-50% de la biomasa lignocelulósica. Las unidades monoméricas están unidas covalentemente por enlaces 1,4-glucosídicos. Debido a la presencia de múltiples grupos hidroxilo, hay un alto grado de enlaces de hidrógeno intramolecular e

⁵⁴ GRETHLEIN, Hans E. Comparison of economics of acid and enzymatic hydrolysis of newsprint. *Biotechnology and Bioengineering*. 1978, vol. 20, nro. 4, pp. 503–525.

⁵⁵ GRETHLEIN, H.E.; ALLEN, D.C. y CONVERSE, A.O. A comparative study of the enzymatic hydrolysis of acidpretreated white-pine and mixed hardwood. *Biotechnology and Bioengineering*. 1984, vol. 26, nro. 12, pp. 1498–1505.

⁵⁶ MOSIER, Nathan; WYMAN, Charles; DALE, Bruce; ELANDER, Richard; LEE, Y.Y.; HOLTZAPPLE, Mark; LADISCH, Michael. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 2005, vol. 96, nro. 6, pp. 673–686.

intermolecular entre las cadenas de glucano. Las cadenas de glucano forman un núcleo cristalino con una concha semi-cristalina⁵⁷.

Debido a la naturaleza cristalina de la celulosa, se requieren condiciones más severas, pH muy bajos, tiempos elevados y temperaturas para hidrolizar cantidades significativas de celulosa a glucosa, a estas condiciones parte de la glucosa es degradada a productos como ácido levulínico y fórmico⁵⁸.

Condiciones menos severas de hidrólisis, resulta en una reducción del grado de polimerización y cristalinidad de la celulosa, atribuido al ataque endógeno de la celulosa amorfa por el ácido, seguido del ataque ácido exógeno de los extremos de la celulosa cristalina y finalmente a la hidrólisis simultánea endógena / exógena de la celulosa restante⁵⁹.

La hemicelulosa: la segunda fracción de carbohidratos más abundante en la mayoría de la biomasa lignocelulósica es la hemicelulosa, que por lo general representa aproximadamente el 15-35% de la biomasa. Para las maderas duras, pastos y residuos agrícolas, los polímeros de hemicelulosa consisten principalmente en azúcares de pentosa tales como xilosa y arabinosa. Dependiendo del sustrato, la hemicelulosa también contiene típicamente los azúcares de hexosa glucosa, manosa y galactosa, siendo estos azúcares más frecuentes en las maderas blandas. La estructura de la hemicelulosa es más

⁵⁷ HALLAC, Bassem B.; RAGAUSKAS, Arthur J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining Biofpr.* 2011, vol. 5, nro. 2, pp. 215-225.

⁵⁸ FITZPATRICK, S.W. Final technical report commercialization of the Biofine technology for levulinic acid production from paper sludge. MA: US Department of Energy; Report No DOE/CE/41178. 2002 271 p.

⁵⁹ BOUCHARD, J., ABATZOGLOU, N., CHORNET, E., AND OVEREND, R.P. Characterization of depolymerized cellulosic residues: Part 1: Residues obtained by acid hydrolysis processes. *Wood Science and Technology.* 1989, vol. 23, nro. 4, pp. 343-355.

compleja que la celulosa y contiene muchas ramas. El acetil es el grupo lateral más común⁶⁰.

Debido a su estructura ramificada, la hemicelulosa es amorfa y mucho más susceptible a la hidrólisis por ácidos que la celulosa. De hecho, la hemicelulosa puede ser eliminada casi por completo con daños limitados a la celulosa⁶¹. El grado de remoción de la hemicelulosa depende de las condiciones de hidrólisis.

Los azúcares de hemicelulosa pueden liberarse en solución ya sea como oligómeros o monómeros, variando con la temperatura, el tiempo y la concentración de ácido. Los grupos acetilo se eliminan durante la hidrólisis ácida como ácido acético o se unen a hemicelulosa solubilizada⁶². A medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, el grado de estas reacciones de descomposición también aumenta. Cuanta más alta es la temperatura de hidrólisis, más pronto se vuelve significativa la descomposición. Por ejemplo, se alcanzó la máxima producción de xilosa a partir de la hojarasca de maíz en 2 minutos a 180°C y 5 minutos a 160°C usando H₂SO₄ al 0,98%; Para reacciones que duran más que estos tiempos, los rendimientos de xilosa caen debido a la degradación. De forma similar, a medida que aumenta la concentración de ácido a una temperatura constante, el tiempo hasta el máximo rendimiento de xilosa o el comienzo de una degradación significativa disminuye⁶³.

Lignina:

La lignina es el tercer polímero principal en la biomasa pero está compuesta de monómeros de fenol, no de azúcares. Por lo general representa el 17-33% de la masa de una planta. Coumariyl, coniferyl y alcohol sinapílico son los tres

⁶⁰ WYMAN, C.E. Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Editorial Taylor and Francis, United States of America. 1996, pp. 417.

⁶¹ AGUILAR, R., RAMIREZ, J.A., GARROTE, G., and VAZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. Journal of Food Engineering. 2003, vol. 55, nro. 4, pp. 309–318.

⁶² *Ibíd*, p. 312.

⁶³ LLOYD, T.A. y WYMAN, C.E. Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids. Bioresource Technology. 2005, vol. 96, nro. 18, pp. 1967–1977.

precursores monoméricos de la lignina; Las porciones relativas de cada monómero varían según las especies de biomasa. La estructura de la lignina es altamente irregular y con frecuencia forma enlaces covalentes con los carbohidratos circundantes, especialmente hemicelulosa⁶⁴. La eliminación de la lignina se acompaña de la generación de monómeros aromáticos en el hidrolizado líquido, y el tipo y cantidad de fenoles varía tanto con la biomasa tratada como de las condiciones de hidrólisis⁶⁵.

La remoción limitada de lignina de la biomasa durante la hidrólisis ácida puede ser algo engañosa, ya que se ha demostrado que las fracciones de carbohidratos pueden reaccionar para formar compuestos que los procedimientos de análisis miden como lignina. La lignina que permanece en los sólidos después de la hidrólisis ácida son modificados de varias maneras, hay evidencia de condensación y oxidación ácida, disminución de la bromación⁶⁶, cambios dramáticos en la morfología y distribución de la lignina⁶⁷.

Cenizas:

La biomasa también contiene material inorgánico, comúnmente conocido como ceniza [38], e incluye tanto los componentes estructurales de la planta como los materiales inorgánicos del suelo recogido en las operaciones de cosecha. Cuando se combinan con la biomasa, los ácidos minerales como H₂SO₄ se neutralizan a través de una reacción de intercambio iónico entre cationes inorgánicos e iones

⁶⁴ SAAKE, B. AND LEHNEN, R. Lignin, in Ullmann's. Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, New York, 2007.

⁶⁵ DU B, SHARMA LN, BECKER C, CHEN SF, MOWERY RA, VAN WALSUM GP, CHAMBLISS CK. Effect of varying feedstock-pretreatment chemistry combinations on the formation and accumulation of potentially inhibitory degradation products in biomass hydrolysates. *Biotechnology and Bioengineering*. 2010, vol. 107, nro. 3, 430–440.

⁶⁶ SHEVCHENKO, S.M., BEATSON, R.P., AND SADDLER, J.N. The nature of lignin from steam explosion/enzymatic hydrolysis of softwood: Structural features and possible uses. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1999, vol. 79, pp. 867–876.

⁶⁷ DONALDSON, L.A., WONG, K.K.Y., AND MACKIE, K.L. Ultrastructure of steam-exploded wood. *Wood Science and Technology*. 1988, vol. 22, nro. 2, pp. 103–114.

hidronio⁶⁸. Debido a su mayor contenido de minerales, la capacidad de neutralización de la biomasa herbácea y los residuos agrícolas es generalmente mayor que la de los materiales leñosos [42, 43].⁶⁹ Sin embargo, Springer y Harris demostraron que la neutralización es de hecho un fenómeno complejo en que el intercambio de cationes con iones hidronio varía con la temperatura y la concentración de ácido aplicada, y es incompleta incluso bajo hidrólisis severa⁷⁰.

2.1.4.2. Ventajas y desventajas de pretratamiento con ácido sulfúrico diluido:

El pretratamiento ácido diluido es el proceso más frecuentemente estudiado para la biomasa agrícola. Tiene la ventaja de recuperar 80-90% de azúcares hemicelulósicos⁷¹. La hidrólisis ácida diluida ha sido considerada como una tecnología adecuada para la producción de bioetanol a escala industrial, utilizando otras materias primas. Por ejemplo, en un estudio reciente, Tao et al. (2011), comparó seis tecnologías de pretratamiento para la producción de etanol a partir de pastos y concluyó que el menor precio mínimo de venta de etanol (MESP) fue de \$ 2,74/gal para el pretratamiento AFEX con un valor muy similar para el pretratamiento ácido diluido (Según se aprecia en la gráfica de resultados aproximadamente \$2,8/gal)⁷².

Este pretratamiento elimina y recupera eficazmente la mayor parte de la hemicelulosa como azúcares disueltos y los rendimientos subsiguientes de hidrólisis enzimática de la glucosa a partir de la celulosa aumentan con la

⁶⁸ SPRINGER, E.L. AND HARRIS, J.F. Procedures for determining the neutralizing capacity of wood during hydrolysis with mineral acid solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1985, vol. 24, nro. 3; 485–489.

⁶⁹ KIM, S.B. y LEE, Y.Y. Diffusion of sulfuric acid within lignocellulosic biomass particles and its impact on dilute-acid pretreatment. *Bioresource Technology*. 2002, vol. 83, nro. 2, pp. 165–171.

⁷⁰ SPRINGER, op cit. p. 486

⁷¹ B. YANG, C.E. WYMAN. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol Biofuels Bioproduct & Biorefining. 2008, vol. 2, pp. 26–40

⁷² TAO, Ling; ADEN, Andy; ELANDER, Richard T.; RAMESH Pallapolu, Venkata; LEE, Y.Y.; GARLOCK, Rebecca J.; BALAN, Venkatesh, DALE, Bruce E., KIM, Youngmi, MOSIER, Nathan S., LADISCH, Michael R., FALLS, Matthew; HOLTZAPPLE, Mark T.; SIERRA, Rocio; SHI, Jian; EBRIK, Mirvat A.; TIM, Redmond; YANG, Bin; WYMAN, Charles E.; HAMES, Bonnie; THOMAS, Steve; WARNER, Ryan E. Process and technoeconomic analysis of leading pretreatment technologies for lignocellulosic ethanol production using switchgrass. *Bioresource Technology*. 2011, vol. 102, p. 11113. pp. 11105–11114

eliminación creciente de la hemicelulosa hasta más del 90% tras la hidrólisis completa de hemicelulosa en el pretratamiento (Knappert et al., 1981). Solamente una pequeña porción de lignina es típicamente soluble después del pretratamiento, pero la estructura de la lignina se ve modificada por análisis de microscopía electrónica de barrido (Donohoe y Johnson, 2010). El proceso de pretratamiento convierte la mayor parte de los carbohidratos de hemicelulosa en la materia prima a azúcares solubles (xilosa, manosa, arabinosa y glucosa) por reacciones de hidrólisis. Estos azúcares se recuperan principalmente como monómeros, aunque en condiciones menos severas pueden dar lugar a una mayor proporción relativa de azúcares hemicelulósicos oligoméricos solubles. El glucano en la hemicelulosa y una pequeña porción de la celulosa se convierten en glucosa. El pretratamiento también libera ácido acético de la hemicelulosa y puede formar productos de degradación del azúcar como furfural y 5-hidroximetil furfural. En concentraciones suficientemente altas, estos compuestos pueden tener efectos adversos sobre los organismos fermentadores⁷³, condiciones que se dan con altas severidades del proceso.

Una desventaja importante de este pretratamiento está relacionada al costo del equipo, ya que presenta problemas de corrosión y desgaste de piezas que incrementan los costos de capital del proceso, en el estudio realizado por Tao et al 2011, donde el pretratamiento representa el 23% de los costos de capital del proceso⁷⁴. Los aceros requeridos también dependen de la condiciones del proceso, a mayor severidad, son necesarios aceros más especiales.

En resumen, el pretratamiento con ácido sulfúrico diluido ha sido el pretratamiento más estudiado, incluso ha sido testeado a escala semiindustrial a diferentes condiciones de operación, con el cual es posible obtener altos rendimientos de glucosa y xilosa en los procesos conjuntos de pretratamiento e hidrólisis enzimática. Sin embargo, para obtener altos rendimientos que son el factor clave

⁷³ Ibid. p.11108

⁷⁴ Ibid. p. 11112

en los análisis económicos, son necesarias condiciones de severidad del proceso que promueven las reacciones de degradación de los azúcares, los cuales además de representar pérdidas de azúcares, son inhibidores para la posterior fermentación. Así mismo, la corrosión de las partes de los equipos son factores que afectan los costos del proceso.

De esta manera, se decidió utilizar ácido sulfúrico diluido como pretratamiento termoquímico combinado con un método de pretratamiento mecánico, con el fin de utilizar unas condiciones de operación de baja severidad que reduzcan los inconvenientes relacionados con formación de inhibidores, consumo de energía y costos de equipos, sin que los rendimientos de glucosa y xilosa se vean afectados.

2.1.5. Combinación de métodos de pretratamiento termoquímicos con pretratamientos mecánicos (Disminución de tamaño de partícula):

Actualmente, existe la necesidad de encontrar un método de pretratamiento, que reduzca los costos del proceso relacionados con esta etapa, por esta razón, diferentes investigaciones están encaminadas a la combinación de pretratamientos que en conjunto, alcancen los rendimientos necesarios a costos más bajos.

De esta manera, en el estado del arte figuran principalmente tres tipos de investigaciones desarrolladas al momento.

- Pretratamiento mecánico llevado a cabo en extrusoras o *compounders* con adición de químicos y/o combinados con pretratamientos termoquímicos.
- Las investigaciones desarrolladas por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable NREL, en la cual se utilizan molinos de discos, molino PFI y Molino Szego, entre otros, combinados con pretratamientos con ácido sulfúrico diluido y deacetilación.
- Otras investigaciones donde combinan pretratamiento de explosión a vapor con pretratamientos mecánicos.

2.1.5.1. Pretratamiento mecánico llevado a cabo en extrusoras o *compounders* con adición de químicos y/o combinados con pretratamientos termoquímicos: El proceso de extrusión es un nuevo y prometedor pretratamiento físico para la conversión de biomasa en etanol. En la extrusión, la biomasa es sometida a calentamiento, mezclado y cizallamiento, resultando en modificaciones fisicoquímicas durante el paso a través de la extrusora. La velocidad del tornillo y la temperatura rompen la estructura lignocelulósica causando desfibrilación, fibrilación y acortamiento de las fibras incrementando la accesibilidad de los carbohidratos al ataque enzimático⁷⁵. Los diferentes parámetros del reactor deben ser tenidos en cuenta para lograr una eficiencia más alta en el proceso. En recientes estudios las aplicaciones de enzimas durante el proceso de extrusión está siendo considerado como una tecnología prometedora para la producción de etanol⁷⁶.

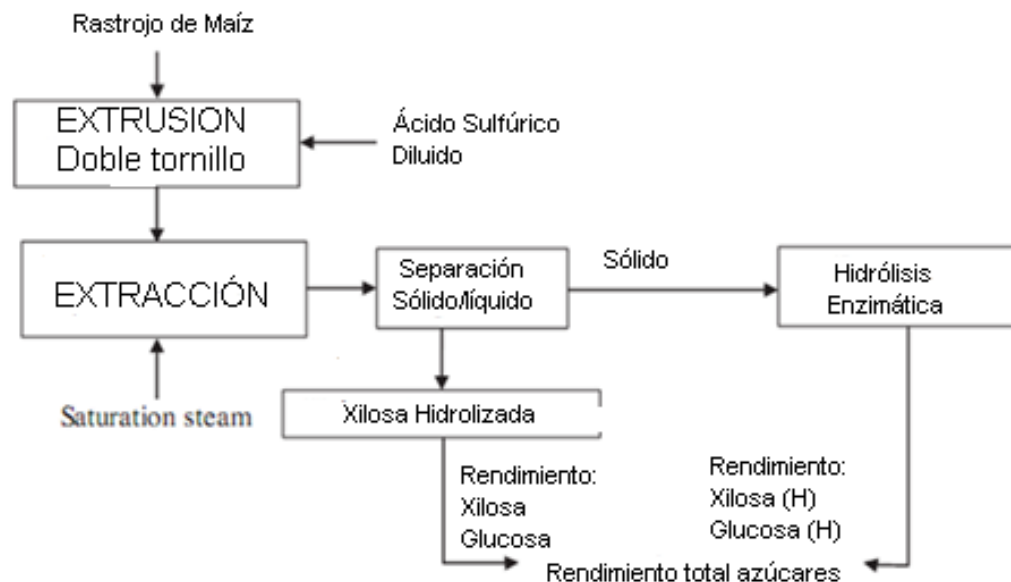
Extrusión de doble tornillo: Chen y sus colaboradores⁷⁷ investigaron sobre el proceso conjunto de pretratamiento con una extrusora de dos tornillos utilizando como catalizador ácido sulfúrico diluido seguido de un pretratamiento con agua líquida caliente, al cual se le suministra vapor saturado. Las condiciones óptimas para la etapa de extrusión fueron 40rpm, 3 % H₂SO₄ y 120 °C y para la etapa de extracción 130°C durante 20 min, obteniendo un rendimiento total de la sacarificación de un 80%.

⁷⁵ KARUNANITHY, C., MUTHUKUMARAPPAN, K., JULSON, J.L. Influence of high shear bioreactor parameters on carbohydrate release from different biomasses. American Society of Agricultural and Biological Engineers International Meeting 2008: s.n., 2008. ASABE 084114

⁷⁶ ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. Bioresource Technology. 2010, vol. 101, nro. 13, pp. 4851-4861.

⁷⁷ CHEN, Wen-Hua, XU, Yong-Yan, HWANG, Wen-Song, WANG, Jia-Baau. Pretreatment of rice straw using an extrusion/extraction process at bench-scale for producing cellulosic ethanol. Bioresource Technology. 2011, vol. 102, pp. 10451–10458.

Figura 6: Diagrama de flujo propuesto para el proceso extrusión/extracción usado por Wen-Hua Chen y sus colaboradores.



Nombre de la Fuente: CHEN, Wen-Hua, XU, Yong-Yan, HWANG, Wen-Song, WANG, Jia-Baau. Pretreatment of rice straw using an extrusion/extraction process at bench-scale for producing cellulosic ethanol. *Bioresource Technology*. 2011, vol. 102, pp. 10451–10458.

El pretratamiento con extrusora es considerado atractivo para el fraccionamiento continuo de biomasa lignocelulósica. Diferentes investigadores han reportado pretratamientos químicos con varias biomásas usando una extrusora de uno o dos tornillos⁷⁸. Los procesos de extrusión pueden dar una carga de sólidos tan alta como 40-60%⁷⁹.

⁷⁸ DALE, B.E., WEAVER, J., BYERS, F.M. Extrusion processing for ammonia fiber explosion (AFEX). *Applied Biochemistry Biotechnology*. 1999 vol. 77–79, pp. 35–45.

⁷⁹ Kadam, K.L., Chin, C.Y., Brown, L.W. Flexible biorefinery for producing fermentation sugars, lignin and pulp from corn stover. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*. 2008, vol. 35, pp. 331–341.

Zheng y Rehmann 2014⁸⁰, hacen un resumen de muchos ensayos de pretratamientos llevados a cabo en una extrusora, con los cuales es muy difícil establecer una comparación real entre cada una de las tecnologías mencionadas, ya que son llevadas a cabo en extrusoras cuyos parámetros de diseño del equipo no se muestran, ni tampoco se muestran cargas de sólidos utilizadas en el pretratamiento e hidrólisis enzimática, cargas de enzimas, tipos de enzimas utilizadas, tiempo de hidrólisis y los resultados han sido llevados a cabo en laboratorios diferentes con métodos analíticos diferentes.

Todos estos factores mencionados son importantes en el momento de comparar los resultados. Sin embargo, se aprecia que es posible hidrolizar en promedio el 50% del glucano presente en la biomasa pretratada, pero se debe revisar cada resultado obtenido por separado, para poder estimar su efecto real en la hidrólisis enzimática, además no se muestran cálculos relacionados con el consumo energético, aspecto crucial en el desarrollo de este tipo de pretratamientos y los tiempos de residencia tampoco se muestran. La mayoría de resultados referencian las rpm del motor, factor que no se puede tomar como tiempo de residencia, sin embargo, estos pretratamientos, son del orden de unos pocos minutos, incluso segundos. En la Tabla 3 se pueden apreciar diferentes especificaciones para extrusoras utilizadas como reactores de pretratamiento de material lignocelulósico, tratando de obtener los datos más relevantes, enfatizando en los parámetros operacionales del proceso de pretratamiento, donde se puede apreciar, la diversidad de variables a tener en cuenta.

Los pretratamientos de extrusión de diferentes materias primas demuestran claramente que es uno de los métodos continuos listos para el escalado. Sin embargo, faltan los resultados de fermentación de los materiales de alimentación pretratados por extrusión. Los ensayos de fermentación de casco de soja

⁸⁰ ZHENG, Jun y REHMANN, Lars. Extrusion Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. 2014, vol.15, nro. 10, pp. 18967–18984.

pretratado con extrusión revelaron la presencia de ácido láctico aunque no estaba presente en el hidrolizado, pero no se observó furfural o HMF en el hidrolizado o en el caldo de fermentación.

Estos resultados dependen de la materia prima, condiciones de proceso y tipo de químicos utilizados, por lo tanto, para probar la capacidad de pretratamiento por extrusión, la materia prima extrudida debe someterse a ensayos de fermentación para verificar los tipos de inhibidores, sus niveles y efectos. Son necesarios análisis de energía y evaluación de elementos de cizallamiento en el conjunto husillo/cilindro para proporcionar un análisis energético completo del pretratamiento por extrusión de diferentes materias primas que ayudaría a tener mejor idea con respecto a la eficiencia energética de este proceso.

La investigación bibliográfica revela que el pretratamiento por extrusión solo es capaz de obtener una recuperación de azúcar en el rango del 50-65%. Esto indica que el pretratamiento secuencial sería una opción viable⁸¹.

⁸¹ KARUNANITHY, Chinnadurai, MUTHUKUMARAPPAN, Kasiviswanathan. Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production. Thermo-Mechanical Pretreatment of Feedstocks. Part of the series Springer Briefs in Molecular Science. 2013, pp 31-65.

Tabla 3: Condiciones de operación y especificaciones de extrusoras como reactor de pretratamiento

	Lamsal et al., 2010 ⁸²	C. Karunanithy & K. Muthukumarappan 2011 ⁸³ <small>84 85</small>	Carr & Doane 1983 ⁸⁶	Zhang et al 2012 ⁸⁷	Chen et al., 2011 ⁸⁸
Descripción	Extrusión como pretratamiento termomecánico	Optimización del pasto varilla y los parámetros de extrusión para la hidrólisis enzimática	La paja de arroz se extruyó bajo la acción de diversos químicos, después de un mezclador continuo.	Pretratamiento de extrusión con álcali para mejorar la sacarificación enzimática	Pretratamiento que consta de una etapa de extrusión y una etapa de extracción.
Materias primas	Salvado de trigo y cascarilla de soja, materias primas que tiene contenido de lignina de 4 y 2% respectivamente	Pasto alto	Paja de arroz	Rastrojo de maíz	Paja de arroz
Tipo de tornillo	Extrusora	Extrusora	Extrusora	Extrusora	Extrusora
No. de tornillos	2 tornillos	1 tornillo	1 tornillo	2 tornillos	2 tornillos
Marca	Micro-18, American Leistritz, Somerville, N	Brabender, Plastimeter Extruder Model PL 2000, Hackensack, NJ	50 Ko-Kneader, manufactured by Baker Perkins, Inc., Chemical Processing Equipment	C.W. Brabender co-rotating twin screw extruder (TSE 20)	PSM50, SINO-ALLOY MACHINERY INC., Taiwan

⁸² LAMSAL, B.; YOO, J.; BRIJWANI, K; ALAVI, S. *Extrusion as a thermo-mechanical pre-treatment for lignocellulosic ethanol.* Biomass and Bioenergy. 2010, vol. 34, nro. 12, pp. 1703-1710.

⁸³ KARUNANITHY, Chinnadurai, MUTHUKUMARAPPAN, Kasiviswanathan. Optimization of alkali soaking and extrusion pretreatment of prairie cord grass for maximum sugar recovery by enzymatic hydrolysis. Biochemical Engineering Journal. 2011, nro. 54. Pp. 71-82.

⁸⁴⁸⁴ KARUNANITHY, Chinnadurai, MUTHUKUMARAPPAN, Kasiviswanathan. Optimization of switchgrass and extruder parameters for enzymatic hydrolysis using response surface methodology. Industrial Crops and Products. 2011, vol. 33, nro. 1, pp. 188-199.

⁸⁵ KARUNANITHY, Chinnadurai, MUTHUKUMARAPPAN, Kasiviswanathan. Influence of extruder and feedstock variables on torque requirement during pretreatment of different types of biomass – A response surface analysis. Biosystems Engineering. 2011, vol. 109, nro. 1, pp. 37-51.

⁸⁶ Carr, M. E; Doane, W. M. Modification of Wheat Straw in a High-Shear Mixer. Biotechnology and Bioengineering. 1984, vol XXVI, pp 1252-1257.

⁸⁷ ZHANG, Shujing; KESHWANI, Deepak R.; XU, Yixiang; HANNA, Milford A. Alkali combined extrusion pretreatment of corn stover to enhance enzyme saccharification. Industrial Crops and Products. 2012, vol. 37, nro. 1, pp. 352-357.

⁸⁸ CHEN, Wen-Hua. Op. cit., p. 10456.

	Lamsal et al., 2010	C. Karunanithy & K. Muthukumarappan 2011	Carr & Doane 1983	Zhang et al 2012	Chen et al., 2011
Capacidad de alimentación	1,2 kg/h	500g fueron alimentados para cada pretratamiento, el tiempo de residencia varió entre 30 y 90 s dependiendo de la vel. del tornillo = ~59,76-20 kg/h	0,648 kg/h - 1,8 kg/h	0,22 kg/h	5-7 kg/h
Humedad	Salvado de trigo: 12,8 % y Cascarilla de soja: 8%. Hidratados a 25% para la extrusión	10-50%	7% de humedad	50%	10%
Tamaño de partícula de alimentación	≤ 1,8 cm	2-10 mm	2 mm	2 mm	≤ 1 cm
Carga de sólidos	No se especifica	No se especifica directamente	No reportada	No reportada	~50%
Diámetro del tornillo	18 mm	No reportada	4,6 cm	20 mm	50 mm
Diámetro del cilindro	No reportado	No reportada	5,01 cm de diámetro x 45,72 cm de largo	L/D del tambor= 20:1	No reportado
Relación Longitud/Diámetro o tornillo	30:1	20:1	No reportada	24:1	56:1
Relación de compresión	No reportado	3:1	No reportada	No reportada	1:5
Velocidad del tornillo	3,7, 5,3 y 7 Hz	20-220 rpm	Ajustado a 35 rpm	40,60,80 y 100 rpm	30-350 rpm
Tiempo residencia	No reportado	60-90 s	5.6±1 min	27 min por 100 g rastrojo de maíz	Extrusión No determinado + 5-15 min proceso de extracción
Temperatura de operación	110-150°C	45-225 °C	Ajustado a 98°C, inyección de vapor, equipo no presurizado	Zona 1 y 2 desde 50°C hasta 140°C	80-160°C
Presión	No reportada	No reportada	No reportada	No reportada	No reportada

Reactivos	NaOH, Urea, Tiourea	Sin reactivos y NaOH	15,7 % p/v de NaOH, 12,4 % C ₆ H ₁₆ N ₂ , y combinados con C ₁₄ H ₈ O ₂ , H ₂ O ₂ , FeO y Na ₂ S.	0.004, 0.012, 0.013 y 0.04 g de NaOH/g de biomasa seca	Ácido sulfúrico diluido del 1-3% (w/w)
	Lamsal et al., 2010	C. Karunanithy & K. Muthukumarappan 2011	Carr & Doane 1983	Zhang et al 2012	Chen et al., 2011
Potencia	No reportada	7,5 hp	0.051 a 0.061 HP h/lb	No reportada	60 hp
Energía consumida	240-540 kJ/kg	Torque Nm (42-241)	0.051-0.081 HPh/lb paja de arroz seca	No reportada	191-496Wh/kg
Caracterización física biomasa pretratada	Difracción de rayos X, Cristalinidad	La distribución del tamaño de partícula y área superficial fueron medidos usando un Analizador de tamaño de partícula LS 13320 y un analizador de área superficial SA 3100 y un analizador de tamaño de poro BeckmanCoulter, CA, USA	No reportada	Cristalinización con difracción de rayos X	BET, Área superficial
Tipo enzima	No reportada	Novo-188, Celluclast 1.5 L	Takamine Brand, hidroliza B-Glucosidase.	Cellic TEc 2	Genencor, Spezyme CP
% sólidos hidrólisis	1 g sustrato en 1,5 ml de buffer+46 mg de enzima (No menciona sólidos solubles o insolubles contenidos en el sustrato)	0.3 g biomasa seca/ 10 ml	2.5 % de sólidos	6.1% Sólidos	2% sólidos
Concentración de enzima	46 mg de celulasa, (no reporta actividad enzimática ni concentración de proteína.	15 FPU Celluclast 1.5L/g of dry matter. Relación Celluclast/Novo 188= 1:4	100 mg enzima/250 mg de residuo	0.028 g enzima/g rastrojo de maíz seco	20 FPU/g celulosa.
Tiempo hidrólisis	No reportado	72 h	24h	72 h	72 h
Lavado antes hidrólisis	Si	Si	Si	Si	No reportado, ni neutralización es

enzimática					reportada
Método cuantificación azúcares	DNS	HPLC, Agilent	Pentosas TAPPI T223 m, (2) lignin espectroscopía ultravioleta, (3) celulosa por método monoetanolamina (MEA) (4) cenizas por combustión a $600 \pm 25^\circ\text{C}$.	HPLC, Procedimientos Estándar del NREL	HPLC, Procedimientos Estándar del NREL
Muestra mejor rendimiento	Extrusión impregnados con NaOH, Urea, Tiourea	180°C, 225 rpm, 20% humedad, 1.7% NaOH	Extrusión combinada con NaOH 15,7%	14% NaOH	Extrusión con ácido+extracción agua 130°C, 20 min, severidad 2.05
% de rendimiento	68% Azúcares reductores. Salvado de trigo	86,8% Glucosa, 84,5% Xilosa	92% Glucosa y 48% Xilosa	80% Glucosa y 40% Xilosa	9% Glucosa y 74% xilosa pretratamiento y 65% Glucosa en hidrólisis

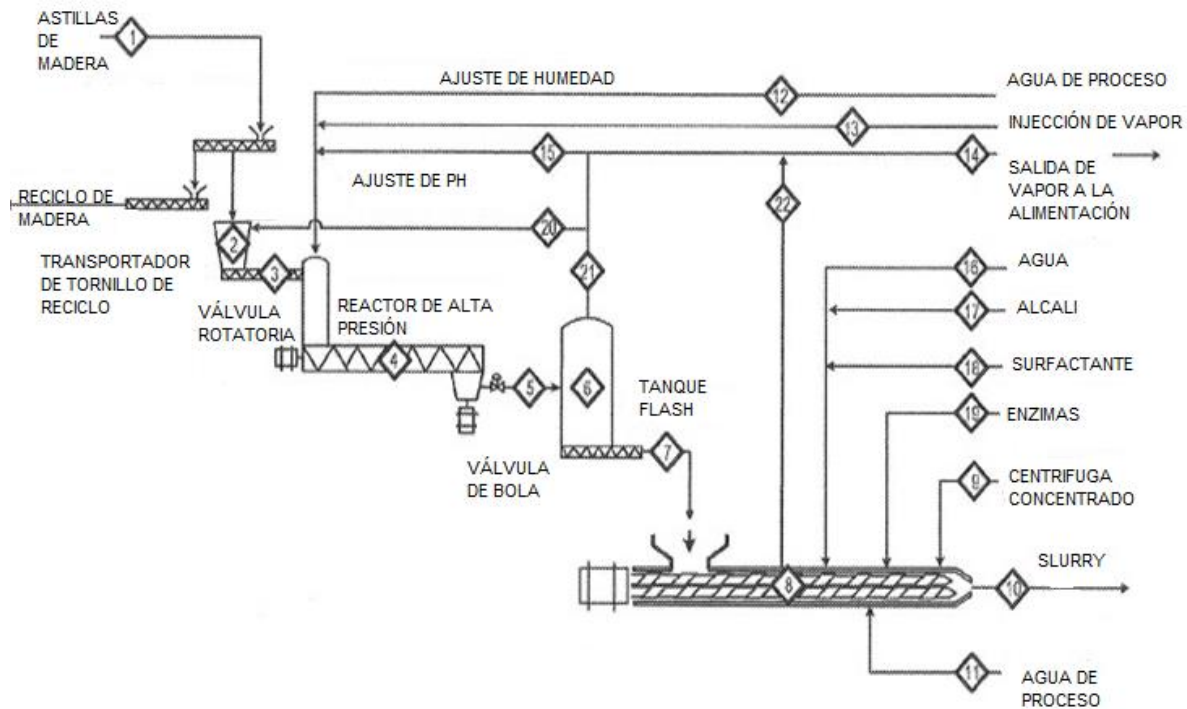
KI Energy, actualmente Blue Sugars Corp.⁸⁹, patentó su proceso secuencial de pretratamiento termoquímico y mecánico, el cual divulga un mecanismo para el pretratamiento térmico de biomasa con adición de solución ácida que comprende un primer transportador de tornillo que lleva la biomasa a una tolva, posteriormente la biomasa que ingresa en la tolva es transportada por un segundo transportador de tornillo hacia un reactor térmico de alta presión. El segundo transportador de tornillo es cónico (*plug feeder*, en inglés). En el reactor térmico de alta presión se le inyecta a la biomasa vapor sobrecalentado para recuperar el calor perdido por el ambiente. Luego de pasar por el reactor, la biomasa entra en un separador flash donde se separan sólidos y gases, el sólido que se separa pasa a un tercer transportador de tornillo doble, donde se lleva a cabo el proceso mecánico por extrusión. Este proceso fue declarado el primer proceso a escala comercial en EEUU, sin embargo la comercialización de etanol celulósico todavía enfrenta una serie de desafíos⁹⁰.

De la Tabla 3 y el análisis del arte referente a extrusión como pretratamiento y el proceso combinado con procesos termoquímicos, se puede analizar que los rendimientos obtenidos en cada proceso son difícilmente comparables debido a las condiciones y parámetros operacionales utilizados en cada estudio, por lo cual, es necesaria una comparación de diferentes procesos termoquímicos y el estudio del efecto de elementos en el conjunto tornillo/cilindro que causaran diferentes tipos de cizallamiento en la biomasa pretratada.

⁸⁹ Process for Thermal-Mechanical Pretreatment of Biomass. Flanagan, Keith C., Litzen, David B., Harstad, Dennis A., Schultze, James D. Estados Unidos. US20110081689 A1. Fecha de solicitud: 6 Oct 2010. Fecha de publicación: 7 Abr 2011.

⁹⁰ RAPIER, Robert. First Commercial Cellulosic Ethanol Plant in US Goes Bankrupt. Energy Trends Insider. En línea. 28 de abril de 2017. Disponible en internet: <http://www.energytrendsinsider.com/2013/03/19/first-commercial-cellulosic-ethanol-plant-goes-bankrupt/>

Figura 7: Esquema de proceso en patente “Procesos para el pretratamiento termomecánico de Biomasa”⁹¹.



Process for Thermal-Mechanical Pretreatment of Biomass. Flanegan, Keith C., Litzen, David B., Harstad, Dennis A., Schultze, James D. Estados Unidos. US20110081689 A1. Fecha de solicitud: 6 Oct 2010. Fecha de publicación: 7 Abr 2011.

2.1.5.2. Pretratamientos termoquímicos combinados con pretratamientos mecánicos como molino de discos, molino PFI, Molino Szego, entre otros: Los procesos de pretratamiento mecánicos son llamados de diferentes maneras: refinación mecánica, conminución mecánica y reducción de tamaño de partícula.

La refinación mecánica es ampliamente utilizada en la industria de pulpa y papel para mejorar las propiedades finales de los productos por el incremento de la

⁹¹ Op Cit. Flanegan, p. 2.

desfibrilación externa y la delaminación interna, lo cual puede ser aplicado a los procesos de conversión bioquímica.

Al implementar la tecnología de refinación mecánica, se puede superar la recalcitrancia de la biomasa a la hidrólisis enzimática y la conversión de carbohidratos puede ser mejorada con niveles comercialmente atractivos de enzimas. Además, la severidad del pretratamiento químico y térmico puede reducirse para lograr el mismo nivel de conversión de carbohidratos, lo que reduce el coste del pretratamiento y da como resultado concentraciones más bajas de inhibidores. El refinado es versátil y una tecnología comercialmente probada, puede ser operada en flujos de proceso de 1500 toneladas secas por día de biomasa⁹².

En el tratamiento combinado para la producción de papel, grandes cantidades de lignina es solubilizada en el proceso termoquímico, para un posterior refinamiento que requiere menor energía mecánica y el tratamiento termoquímico es desarrollado con bajas temperaturas y tiempos.

En los procesos de refinación, las fibras se someten a compresión y fuerzas de cizallamiento que causan varios cambios en las especificaciones de las fibras, Gharehkhani y sus colaboradores⁹³, describen con el mayor detalle los cambios en la estructura de la fibra después de un proceso de refinación mecánica, conceptos que han sido ampliamente utilizados en la industria papelera y que se pueden resumir de la siguiente manera:

Fibrilación interna: La ruptura de los enlaces internos que están entre las fibrillas celulósicas, entre las fibrillas y la hemicelulosa, entre la celulosa y la lignina, y

⁹²PARK, Junyeong; JONES, Brandon, KOO, Bonwook; CHEN, Xiaowen; TUCKER, Melvin, YU, Ju-Hyun; PSCHORN, Thomas; VENDITTI, Richard; PARK, Sunkyu. Review. Use of mechanical refining to improve the production of low-cost sugars from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 2016, vol, 199, pp. 59–67.

⁹³ GHAREHKHANIA, Samira; SADEGHINEZHADA, Emad; NEWAZ KAZIA, Salim; YARMANDA, Hooman; BADARUDINA, Ahmad; REZA SAFAEIB, Mohammad; MOHD ZUBIRA, Mohd Nashrul. Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review. *Carbohydrate Polymers*. 2015, vol. 115, pp. 785-803.

entre la hemicelulosa y la lignina hace que la estructura de poros dentro de la pared celular se expanda e hinche, también hace que la fibra sea más flexible y adaptable

Fibrilación externa: Tiene que ver con la remoción de las capas externas de la fibra; los cambios relacionados con la fibrilación interna y la formación de finos es más evidente y la fibrilación externa es más difícil de estudiar. Aumentar la fibrilación externa podría ser dada por velocidades de cizallamiento más altas, ya que a altas velocidades la fibra tiene más posibilidades de pasar por la aristas de las ranuras del molino y no quedarse atrapado dentro de las ranuras.

Formación de finos: En la refinación son considerados dos tipos de finos: finos primarios y secundarios, en los primarios el parénquima han sido reducidos de tamaño pero su estructura está intacta, mientras que los secundarios son producidos como resultados de la fibrilación interna y reducción de tamaño de la fibra. El aumento del tiempo de refinación y la velocidad de cizallamiento incrementan la formación de finos, los cuales tiene alta área superficial.

Reducción del tamaño de la fibra: efecto poco deseado en la industria del papel, pero en el caso de la conversión a través de enzimas, el acortamiento de las fibras significa trabajo que se ahorran las enzimas.

Cristalinidad de la celulosa: Otro parámetro que ha sido afectado por la cristalinidad es la hinchazón. Como el agua no penetra en la red cristalina de la celulosa, la absorción de agua por la pared celular será disminuida por un aumento de la cristalinidad. En otras palabras, un aumento en la cristalinidad da lugar a una disminución en el hinchamiento de la fibra, factor clave en la hidrólisis enzimática, el hinchamiento es necesario para la difusión de la solución enzimática en la porosidad de la biomasa. La cristalinidad del material puede aumentar o disminuir de acuerdo a las condiciones de refinación utilizadas.

Todos estos cambios producidos en las fibras son de gran interés en la conversión bioquímica de biomasa lignocelulósica, ya que es necesario aumentar lo más posible el área superficial al que van a tener acceso las enzimas. Debido a las atractivas propiedades del material después de un proceso de refinación, importantes investigaciones están siendo desarrolladas en NREL, con resultados muy promisorios en el desarrollo de esta tecnología.

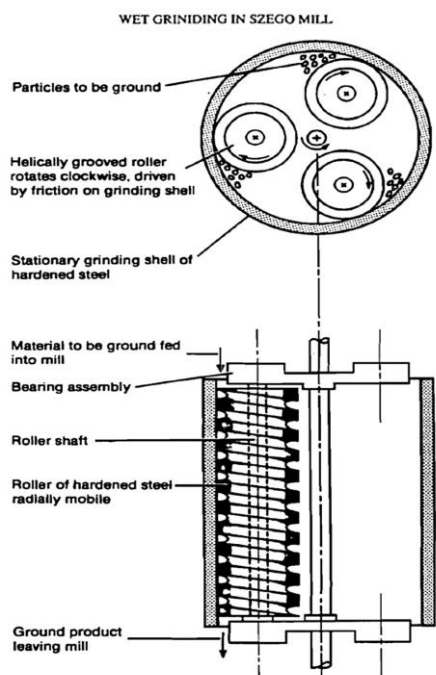
Para un mejor entendimiento con respecto a los molinos utilizados por el NREL en el proceso de refinación, se describen de manera corta los tres que fueron más utilizados a continuación:

Molino Szego: es un molino que trabaja en húmedo de manera continua, se utiliza actualmente a escala comercial. El molino Szego, fue desarrollado por investigadores de la Universidad de Toronto, Ontario, Canadá, es un molino planetario de rodillos de anillo mostrado en la

Figura 8. Consiste en una superficie de molienda cilíndrica y estacionaria conocida como estator. Dentro del estator hay un número de rodillos ranurados helicoidalmente que están suspendidos flexiblemente entre las bridas superior e inferior conectadas a un eje de accionamiento central que giran. El material es alimentado por gravedad o bombeado en la parte superior del molino y descargado por el fondo. Durante la refinación, la biomasa se somete a fuerzas de aplastamiento y de cizallamiento generadas por la aceleración radial de los rodillos, y por los gradientes de alta velocidad entre los cantos de rodillo y el estator, respectivamente⁹⁴.

⁹⁴ TRASS, O., GANDOLFI, E.A.J. Fine grinding of mica in the Szego Mill. Powder Technology. 1990, vol. 60, nro. 3, pp. 273-279.

Figura 8: Diagrama esquemático del molino Szego.



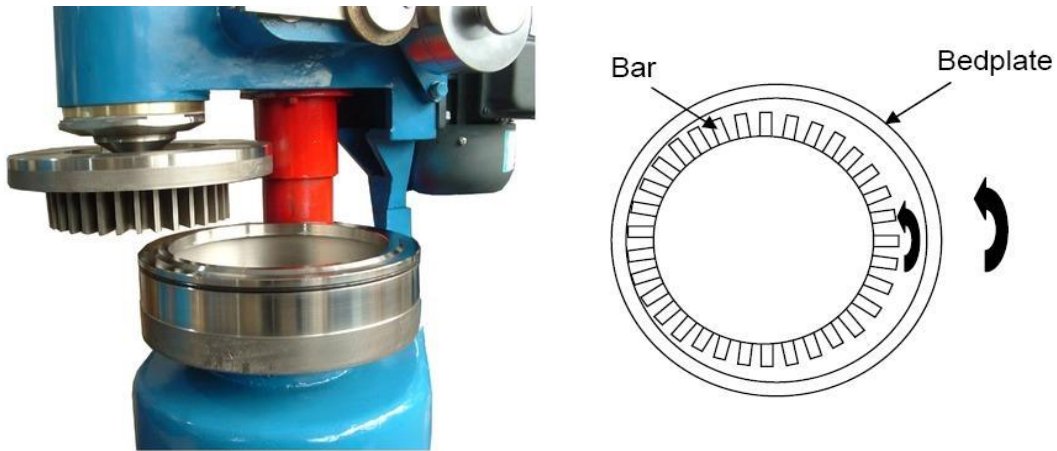
Nombre de la fuente: TRASS, O., GANDOLFI, E.A.J. Fine grinding of mica in the Szego Mill. Powder Technology. 1990, vol. 60, nro. 3, pp. 273-279.

Molino PFI: es un refinador de escala de laboratorio utilizado para golpear la fibra de pulpa. Puede causar fibrilación, que genera fibras de menor diámetro y finos. La rotación del rotor hace que la suspensión pretratada sea lanzada contra la pared de la carcasa del molino por medio de fuerzas centrífugas. A medida que la suspensión forma una película lisa contra la placa de soporte, las fibras son sometidas a impacto por las barras giratorias del rotor. Las fuerzas de cizallamiento y de compresión producidas por los impactos de las barras del rotor

provocan la rotura del enlace intrafibra, la fibrilación externa y el corte de la fibra, mostrado en la Figura 9⁹⁵.

⁹⁵ CHEN, Xiaowen, KUHN, Erik; WANG, Wei; PARK, Sunkyu, FLANEGAN, Keith, TRASS, Olev, TENLEP, Lisette. TAO, Ling, TUCKER, Melvin. Comparison of different mechanical refining technologies on the enzymatic digestibility of low severity acid pretreated corn stover. 2013, vol. 147, pp. 401-408.

Figura 9: Diagrama del molino PFI, a) imagen tomada de Indiamark, proveedor de este tipo de molinos, b) Componentes de un molino PFI.



b)

Nombre de la fuente: CHAKRABORTY, Ayan; SAIN, Mohini M, KORTSCHOT, Mark T. y GHOSH, Subrata. Modelind energy consumption for the generation of microfibers from bleached kraft pulp fibres in a PFI mill. Bioresources. 2007, vol. 2, nor. 2, p.212. pp. 210-222.

Molino de discos: Los molinos de disco consisten en dos discos acanalados: discos contrarrotantes, o uno fijo y un disco giratorio. La molienda con molino de discos es un proceso continuo y utiliza principalmente la fuerza de cizallamiento para inducir la desfibración de la biomasa, el proceso es escalable, pero tiene un alto consumo de energía. Las placas del disco están diseñadas con barras y ranuras. Los bordes delanteros de las barras impactan las fibras, mientras que las ranuras determinan la capacidad del molino⁹⁶.

⁹⁶ MIN KIM, Sun, DIEN, Bruce S. and SINGH, Vijay

Figura 10: Diagrama del molino de discos



Nombre de la fuente: INGALLS PROCESS EQUIPMENT COMPANY. Sprout Waldron Andritz Koppers Disc Mill. Consultado el 30 de abril de 2017. <http://www.ingallsequipment.com/product/2496/>

Estudios termoquímicos combinados con pretratamientos mecánicos realizados en el NREL.

El primer estudio publicado respecto al tema, fue publicado en el año 2012 en dos partes, una experimental⁹⁷ y otra en el cual estiman la reducción del Precio Mínimo de Venta del Etanol (MESP, por sus siglas en inglés) realizando un análisis tecnoeconómico de un tratamiento con ácido sulfúrico diluido modificado a baja severidad, combinado con un proceso de deacetilación y refinación mecánica⁹⁸.

⁹⁷ CHEN, Xiaowen, TAO, Ling, SHEKIRO, Joseph, MOHAGHAGHI, Ali, DECKER, Steve, WANG, Wei, SMITH, Holly, PARK, Sunkyu, HIMMEL, Michael E; TUCKER, Melvin. Improved ethanol yield and reduced Minimum Ethanol Selling Price (MESP) by modifying low severity dilute acid pretreatment with deacetylation and mechanical refining: 1)Experimental. *Biotechnology for Biofuels*. 2012. Vol. 5, nro. 60. pp. 1-10.

⁹⁸TAO, Ling, CHEN, Xiaowen, ADEN, Andy, KUHN, Eric, HIMMEL, Michael E, TUCKER, Melvin, FRANDEN, Mary Ann A; ZHANG, Min, JOHNSON, David K, DOWE, Nancy and ELANDER, Richard T. Improved ethanol yield and reduced minimum ethanol selling price (MESP) by modifying low severity dilute acid pretreatment with deacetylation and mechanical refining: 2) Techno-economic analysis.

En este estudio, las condiciones más difíciles de hidrólisis enzimática planteadas fueron 25% de Sólidos totales y 20 mg de proteína por gramo de celulosa, sin lavado del material previa hidrólisis, sin especificar tiempo de hidrólisis. Las condiciones de deacetilación fueron 0.4% de NaOH, 80°C por 3 horas, el pretratamiento con ácido sulfúrico diluido se llevó a 150°C, 20 min y 0,5% de H₂SO₄, y la refinación se dio en un molino PFI a 4000 rpm. Los mejores resultados a estas condiciones fueron en promedio 85% cuando se combinaron los tres procesos de pretratamiento.

En el segundo estudio, en el año 2013⁹⁹, utilizan diferentes tipos de molinos: Molino PFI, licuadora, extrusión, molino Szego y molino de discos. En este estudio, la extrusión mostró el promedio de tamaño de partícula más pequeño 71,2 µm. Las condiciones de la hidrólisis enzimática fueron: 2% p/v sólidos, 20 mg proteína/g de celulosa, hasta 168 h. El pretratamiento con extrusión mostró los mejores rendimiento aprox. 83% glucosa y 57% de xilosa. El estudio a escala piloto con el molino Szego, dio resultados aprox. de 93% cuando se pasó de 3 a 4 veces por el molino.

En el año 2014¹⁰⁰, se inclinaron por la eliminación del pretratamiento ácido y se enfocaron en el proceso de deacetilación utilizando molino de discos, en este estudio reportaron consumos energéticos. Los sólidos pretratados se lavaron para la hidrólisis, 2% de sólidos hasta 168 horas. Para un consumo energético de 212 kWh/t, se obtuvieron 81% de conversión de glucosa y 75% de conversión de xilosa al 15% de sólidos en la hidrólisis y subió a 82% y 76% para glucosa y xilosa respectivamente, cuando se aumentó la carga de sólidos al 20% de sólidos totales.

⁹⁹CHEN, Xiaowen 2013 Op. Cit., 401-408.

¹⁰⁰CHEN, Xiaowen, SHEKIRO, Joseph, PSCHORN, Thomas, SABOURIN, Marc, TAO, Ling, ELANDER, Rick, PARK, Sunkyu, JENNINGS, Ed, NELSON, Robert, TRASS, Olev, FLANEGAN, Keith, WANG, Wei, HIMMEL, Michael E, JOHNSON, David and TUCKER, Melvin P. A highly efficient dilute alkali deacetylation and mechanical (disc) refining process for the conversion of renewable biomass to lower cost sugars

En el año 2015¹⁰¹, donde combinaron la deacetilación con dos tipos de molinos: molino de discos y el molino Szego, ambos a pequeña escala comercial, donde la combinación de acetilación + molino de discos + molino Szego, alcanza 89% de rendimiento para la glucosa y 81% para la xilosa, con un consumo de energía de 205 kWh/t, utilizando de acetilación 0.1 M de NaOH a 80°C por 2 h previo al proceso de refinación la cual utiliza dos etapas: molino de discos y después molino Szego. El tiempo de hidrólisis es de 96 h. También se estudió la reducción en la carga enzimática, la cual muestra menores rendimientos, la reducción hasta el 10 mg celulosa/g celulosa, no afecta el MESP, pero a 5 mg/g el MESP incrementa 0.25\$ debido a los bajos rendimientos.

Para el año 2016¹⁰², utilizan la misma combinación de procesos de pretratamiento, de acetilación + molino de discos + molino Szego (DMR). El objetivo principal fue aumentar la carga de sólidos en la hidrólisis enzimática con el fin de obtener altas concentraciones de azúcares en los hidrolizados. La hidrólisis se lleva a cabo en botellas giratorias a 19 rpm. Los resultados obtenidos muestran rendimientos de aprox. 86% a altas cargas de sólidos en la hidrólisis enzimática desde 22,5 a 28%, para la combinación de los tres procesos. Para la combinación del proceso de de acetilación + molino de discos (DDR) obtienen rendimientos en promedio de 75% para glucosa y aprox. 73% para xilosa.

Los análisis económicos desarrollados por NREL, asumen el "costo de la n-planta" lo cual supone que ya se han desarrollado y están operando plantas suficientes que utilizan la misma tecnología con la tecnología madura. Sin embargo, no se

¹⁰¹ CHEN, Xiaowen; WANG, Wei; CIESIELSKI, Peter; TRASS, Olev; SUNKYU, Park; TAO Ling y TUCKER, Melvin P. Improving Sugar Yields and Reducing Enzyme Loadings in the Deacetylation and Mechanical Refining (DMR) Process through Multistage Disk and Szego Refining and Corresponding Techno-Economic Analysis. ACS Sustainable Chemical Engineering. 2016, vol. 4, pp.324-333.

¹⁰² CHEN, Xiaowen; KUHN, Erik; JENNINGS, Edward W.; NELSON, Robert; TAO, Ling; ZHANG, Min y TUCKER, Melvin P. DMR (deacetylation and mechanical refining) processing of corn stover achieves high monomeric sugar concentrations (230 g/L) during enzymatic hydrolysis and high ethanol concentrations (>10% v/v) during fermentation without hydrolysate purification or concentration. Energy Environmental Science. 2016, vol. 9. 1237-1245.

pueden ignorar factores tales como tiempos de puesta en marcha más largos, el sobrediseño de equipos, y otros costes relacionados con las plantas pioneras.

El uso de "tecnologías no probadas" en una planta pionera aumentaría los costos de capital (por ejemplo, arriesgando capital en equipos de primera clase) y disminución del rendimiento de la planta aumentando la inversión de capital y disminuyendo la eficiencia general del proceso (rendimiento de la planta en marcha). En otras palabras, al considerar una planta pionera, el MESP aumentaría. Por ejemplo, la MESP basal para el caso de DMR con 20% TS con una carga de enzima de 20 mg/g es \$ 2,17 por galón. Sin embargo, en una planta pionera, el MESP podría aumentar a \$ 3,61 por galón en un caso optimista y también podría aumentar 2-4 veces este costo en un caso pesimista. Por lo tanto, debido a las grandes incertidumbres de la economía de la planta pionera, un modelo económico de la planta no se aplica en el estudio para comparar los procesos de DDR y DMR usando otras tecnologías de pretratamiento publicadas.

Hay otros estudios realizados combinando el método de explosión de vapor, que son muy atractivos, debido al efecto que logra en la desfibrilación de la biomasa, sin embargo, dependiendo de las condiciones del proceso, es el grado de desfibrilación obtenida. En busca de mejorar los rendimientos Hong Zhang Chen y su grupo de trabajo ha estudiado su combinación con diferentes métodos de pretratamiento: métodos de conminución mecánica (molienda superfina seca y húmeda)¹⁰³, químicos (líquidos iónicos¹⁰⁴, peróxido de hidrógeno¹⁰⁵, glicerina, etanol¹⁰⁶), catálisis eléctrica, entre otros, estos métodos difieren en gran medida

¹⁰³ JIN, Shengying; CHEN, Hongzhang. Fractionation of fibrous fraction from steam-exploded rice Straw. *Process Biochemistry*. 2007, vol. 42, pp. 188-192.

¹⁰⁴ Liu, Chen-Guang; Qin, Jin-Cheng; Liu, Li-Yang, Jin, Bo-Wen, Bai, Feng-Wu. Combination of Ionic Liquid and Instant Catapult Steam Explosion Pretreatments for Enhanced Enzymatic Digestibility of Rice Straw. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*. 2016, vol. 2, nro. 2. pp. 577-582

¹⁰⁵ Chen, Hongzhang; Han, Yejun; Xu, Jian. Simultaneous saccharification and fermentation of steam exploded wheat straw pretreated with alkaline peroxide. *Process Biochemistry*. 2008, vol. 43, nro. 12, pp. 1462-1466.

¹⁰⁶ HongZhang, Chen; ZuoHu, Li. Studies on ethanol extraction of steam exploded wheat straw. *Chemistry and Industry of Forest Products*. 2000, vol. 20, nro. 3, pp. 33-39.

con el estudio planteado en este capítulo, por lo cual, no fueron analizados en detalle en el estado del arte presentado.

2.2. METODOLOGÍA DE DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental fue llevado en dos etapas, en la primera se estudió el efecto del pretratamiento termoquímico combinado con refinación mediante molino de discos y en la segunda se estudió la combinación de pretratamientos termoquímicos y el pretratamiento mecánico llevado a cabo en un *coumpounder* con diferentes elementos de cizallamiento, la segunda etapa fue desarrollada en la Universidad de Dakota del Sur, Estados Unidos.

2.2.1. Planeamiento experimental: Efecto del pretratamiento termoquímico combinado con refinación mediante molino de discos

2.2.1.1. Materia prima: Como materia prima se utilizó bagazo de caña de azúcar sin reducción de tamaño de partícula antes del proceso de pretratamiento, es decir, se utilizó tal como salió del ingenio Pichichí S.A, ingenio azucarero que donó el bagazo de caña. El bagazo se secó al aire libre hasta un 8-10% de contenido de humedad (NREL/TP-510-42620-Method A) y se homogenizó en diferentes lotes de aproximadamente 0.1 kg cada uno utilizando el Método B de cuarteo de la Norma Técnica Colombiana NTC 3674, posteriormente fue almacenado en bolsas herméticamente cerradas.

2.2.1.2. Análisis de tamaño de partícula: Se tomaron 5 muestras representativas del bagazo de caña y se separaron mediante tamizado durante 30 minutos: dos tiempos de 15 minutos y uno de 10 minutos (reposo). La serie del tamiz fue compuesta por el número de mallas: N°4 (4,75mm), N°8 (2,36 mm), N°14 (1,40mm), N°20 (0,85mm), N°40 (0,425mm), N°70 (0,212 mm) y Fondo. Debido a la naturaleza fibrosa de la biomasa, este método no es confiable para determinar la distribución real de tamaño de partícula en la biomasa, pero si da

como resultado una estimación de las características relacionadas con el tamaño de partícula de la biomasa utilizada.

2.2.1.3. Caracterización Química del bagazo de caña de azúcar: La caracterización del bagazo de caña de azúcar en estado natural y con pretratamiento se llevó a cabo siguiendo procedimientos analíticos desarrollados por el 'Laboratorio Nacional de Energía Renovable de Estados Unidos' NREL.

La caracterización del bagazo de caña sin pretratamiento incluye: secado de la muestra, reducción de tamaño de partícula y tamizado (NREL/TP-510-4262), porcentaje de sólidos totales (NREL/TP-510-4262), sustancias extraíbles en agua y alcohol etílico (NREL/TP-510-42619), carbohidratos estructurales: glucanos, xilanos, arabanos y grupos acetilos (NREL/TP-510-42618), lignina soluble e insoluble en ácido (NREL/TP 510-42618), cenizas totales y estructurales (NREL/TP 510-42622).

La caracterización del *slurry* obtenido con el pretratamiento termoquímico incluye: contenido de sólidos solubles e insolubles (NREL/TP-510-42621), carbohidratos estructurales (NREL/TP-510-42618) y determinación de azúcares, subproductos y productos de degradación en fracciones líquidas del proceso (NREL/TP-510-42623), según procedimientos establecidos del NREL. Las muestras analizadas fueron aquellas que no se sometieron al pretratamiento mecánico.

La determinación de carbohidratos se cuantificó mediante Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), usando una columna Aminex HPX 87H (Marca BIO-RAD) con las siguientes condiciones: eluyente H₂SO₄ 5mM, 0,6 ml/min, 65°C. El equipo es marca Shimadzu UFLC, equipo ubicado en el área de laboratorios especializados en la Escuela de Ingeniería Química.

2.2.1.4. Diseño experimental de los pretratamientos: Se realizó un diseño factorial 2² para el estudio del pretratamiento termoquímico analizando las

variables: Concentración de ácido sulfúrico (0,5 y 1 %p/p) y porcentaje de sólidos en el reactor (10 y 25 %p/p) con réplica para un total de 8 corridas. Para el pretratamiento Termoquímico-Mecánico se realizó un diseño factorial 2^3 analizando las variables: Concentración de ácido sulfúrico (0,5 y 1 %p/p), Velocidad del tornillo (80 y 160 rpm) y % de sólidos en el reactor (10 y 25 %p/p), dando así 16 corridas con réplica donde la temperatura (121°C) y el tiempo (1 hora) se mantuvieron constantes.

Tabla 4: Diseño experimental pretratamiento termoquímico-mecánico.

Prueba	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentración ácido sulfúrico (%p/p)	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5
Equipo: Velocidad Tornillo (rpm)	80	80	80	80	160	160	160	160
Concentración Sólidos (%p/p)	10	10	25	25	10	10	25	25

Tabla 5: Diseño experimental pretratamiento termoquímico.

Prueba	1	2	3	4
Concentración ácido sulfúrico (%p/p)	1	0,5	1	0,5
Concentración Sólidos (%p/p)	10	10	25	25

2.2.1.5. Procedimiento experimental del pretratamiento: Para cada corrida se pesaron 50 g de biomasa con base húmeda, homogenizada y cuarteada, se impregnó con ácido sulfúrico al 1% (p ácido/p solución), se adecuó el contenido de sólidos requerido (10 o 25%), para el pretratamiento termoquímico se utilizó como reactor una autoclave a 121°C (Figura 11).

Pretratamiento termoquímico: El bagazo de caña en su estado original, sin reducción de tamaño de partícula fue impregnado con ácido sulfúrico diluido durante 2 horas a 60°C, al 10% de sólidos, este procedimiento se realiza para asegurar la difusividad del ácido homogéneamente en la biomasa. Dependiendo de la condiciones se realiza la separación o no del licor después de la etapa de pre-impregnación, se somete el material al tratamiento térmico a 121°C y 1 h,

caracterizando el licor y los sólidos insolubles a los cuales se le realizará posteriormente la hidrólisis enzimática.

Pretratamiento mecánico: Se realiza a la biomasa tratada termoquímicamente, a las condiciones establecidas en el diseño experimental.

Figura 11: Diagrama del procedimiento experimental del pretratamiento termoquímico.

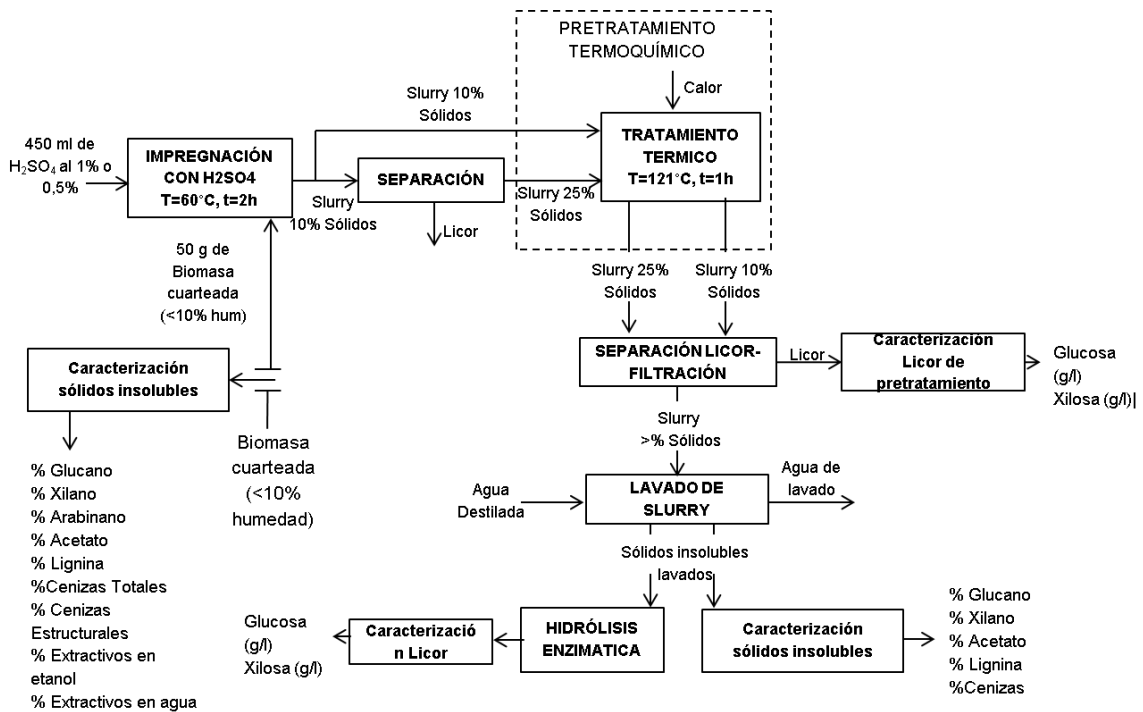
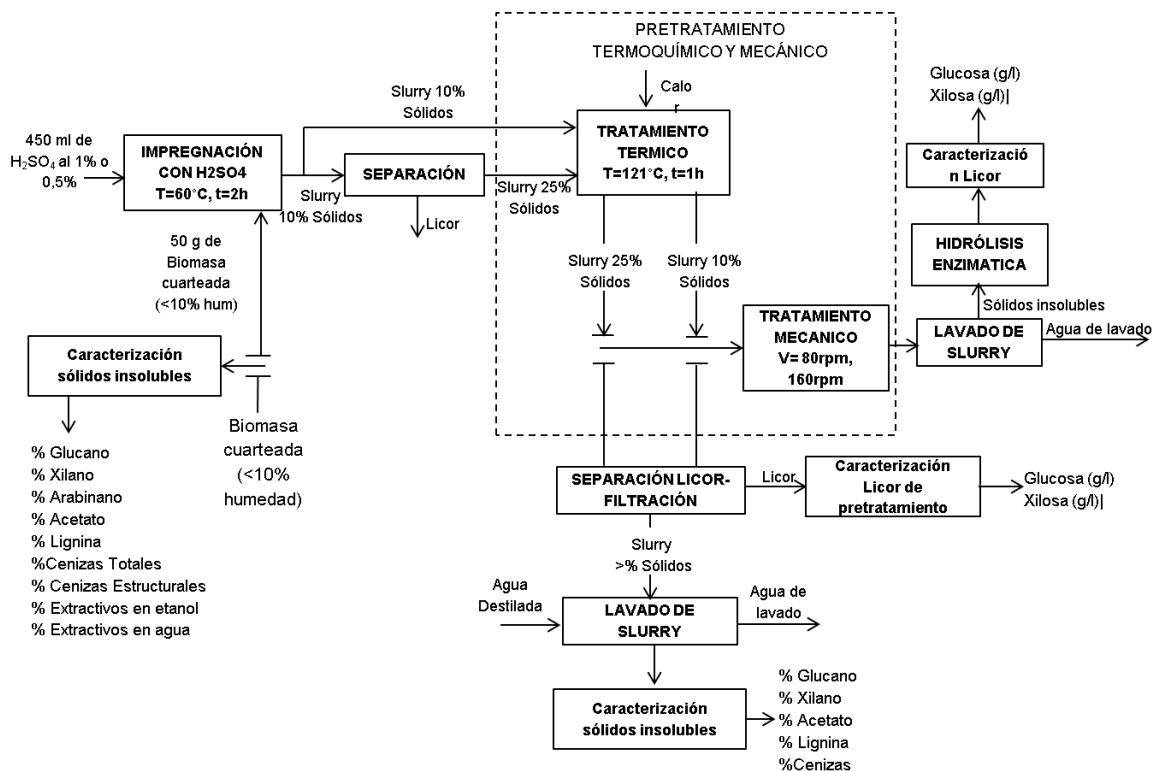


Figura 12: Diagrama del procedimiento experimental del pretratamiento termoquímico-Mecánico.



2.2.1.6. Hidrólisis enzimática: Se realizó hidrólisis enzimática a cada una de las muestras según la norma Sacarificación enzimática de biomasa lignocelulósica de NREL No. NREL/TP-510-42629. Muestras de 0,3 g de sólidos insolubles de bagazo pretratado fueron agregadas a 13 ml de buffer citrato de sodio 0,1 M con PH adecuado a 4,8, las pruebas se realizaron en tubos de vidrio de 15 ml y fueron incubadas en un *shaker* durante 160 horas a 50°C y 100 rpm. Se utilizó la enzima comercial Multifect® celulasa a la cual se le cuantificó la cantidad de proteína, mediante el método BSA. Alícuotas de 1 ml de hidrolizado fueron tomadas en tiempos de 0 h, 72 h y 160 h. Los azúcares solubilizados en la hidrólisis (glucosa y xilosa) se cuantificaron mediante HPLC.

2.2.1.7. Microscopía de barrido electrónico: Se realizaron pruebas en un microscopio Fei Quantafeg 650 de barrido electrónico a 4 muestras con diferente

pretratamiento: 1) Pretratamiento Termoquímico (ácido sulfúrico diluido 1%), 2) Pretratamiento Molinos de Discos, 3) Pretratamiento Térmico (Agua) + Molino de discos. 4) Pretratamiento Termoquímico (ácido sulfúrico diluido 1%) + Molino de discos. Antes de la caracterización por microscopia dichas muestras fueron montadas en una cinta adhesiva conductora, por pulverización catódica recubiertas con oro, evitando la degradación y acumulación de carga en las muestras. Se tomaron imágenes con ampliaciones de 1000x y 5000x.

2.2.2. Combinación de pretratamientos termoquímicos y pretratamientos mecánicos llevado a cabo en un *compounder* con diferentes elementos de cizallamiento: El estudio realizado mostrado en esta sección, fue realizado en la Universidad de Dakota del Sur (SDSU, por sus siglas en ingles), en el departamento de Ingeniería de Agricultura y Biosistemas, en el año 2014. El Dr. Kasiviswanathan (Muthu) Muthukumarappan, brindó todo el soporte y apoyo necesario para el desarrollo del estudio presentado.

El bagazo de caña de azúcar fue enviado desde Colombia por ECOPETROL al NREL y del NREL fue enviado a SDSU, esta biomasa se tamizó en NREL con la malla 3/4", la biomasa de mayor tamaño fue molida y se descartaron elementos de mayor tamaño ajenos a la biomasa y perjudiciales para los equipos utilizados.

El departamento de Ingeniería de Agricultura y Biosistemas de SDSU, cuenta con una extrusora de un sólo tornillo (Brabender Plasti-corder Extruder Model PL 2000, Hackensack, NJ), Figura 13, tiene una relación de longitud/diámetro del tornillo de 20:1. Tiene un motor de 7,5 hp, y una velocidad variable del tornillo de 0 a 210 rpm. Hay dos resistencias eléctricas sobre el cilindro y una sobre la boquilla de extrusión, con control de temperatura hasta 200°C, utiliza aire comprimido como enfriamiento a lo largo del cilindro.

Figura 13: Extrusora de un tornillo Brabender Plasti-corder Extruder Model PL 2000, Hackensack, NJ.



2.2.2.1. Pretratamiento termoquímico con ácido sulfúrico diluido baja severidad combinado con el pretratamiento llevado a cabo en una extrusora: *Compounder* + boquilla de extrusión (CB-B).

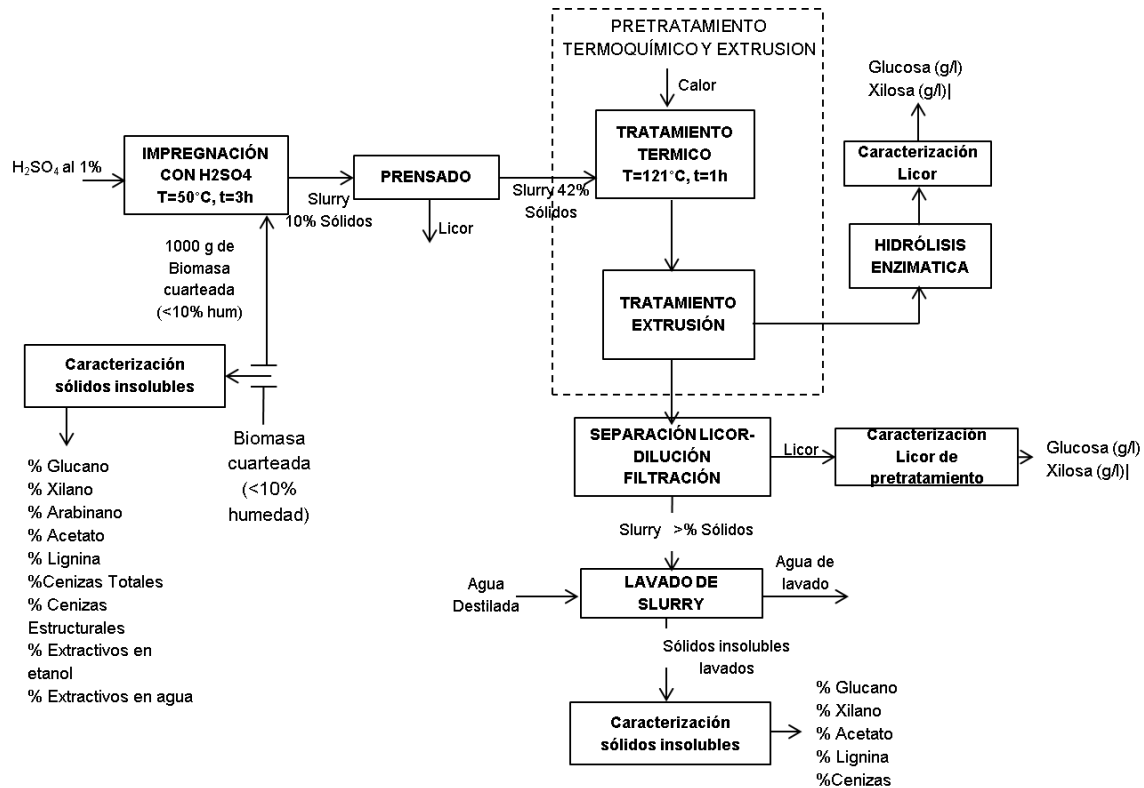
- Pretratamiento con ácido sulfúrico diluido combinado con pretratamiento de extrusión CB-B

Con el fin de determinar el efecto de la temperatura en la boquilla y la velocidad del tornillo de la extrusora comparando el rendimiento de la hidrólisis enzimática, finalmente se planteó el desarrollo experimental para cada pretratamiento termoquímico según se muestra en la

Figura 16 mediante un proceso de pre-impregnación con ácido sulfúrico diluido al 1%, a 50°C durante 3 h (a). Esta pre-impregnación se llevó a cabo en un baño

María, en cada recipiente se impregnaba con ácido sulfúrico 1 kg de biomasa al 10% de sólidos, la agitación se realizaba cada 15 min con un agitador de madera.

Figura 14: Esquema de proceso experimental tratamiento térmico + extrusión.



Seguidamente, la biomasa fue prensada para reducir el contenido de sólidos de 10% a aprox. 42%; este prensado se realizó en una prensa hidráulica, como se aprecia en la Figura 15. La biomasa impregnada con alto contenido de sólidos se sometió a condiciones de presión (15 psig) y temperatura (121°C),

Figura 16, e). Seguidamente se llevó a cabo el proceso de extrusión con los elementos cilindro biselado de 40 cm, tornillo con relación de compresión 3:1 y con boquilla de extrusión (CB-B). Las variables a estudiar en el proceso de extrusión se muestran en la

Figura 17.

Figura 15: Proceso de prensado de la biomasa después de la pre-impregnación. a) Recipiente y embolo utilizado, b) Biomasa dispuesta en recipiente de prensado. c)

Proceso de prensado. d) Torta de biomasa prensada, e) Fibras de biomasa separada manualmente.

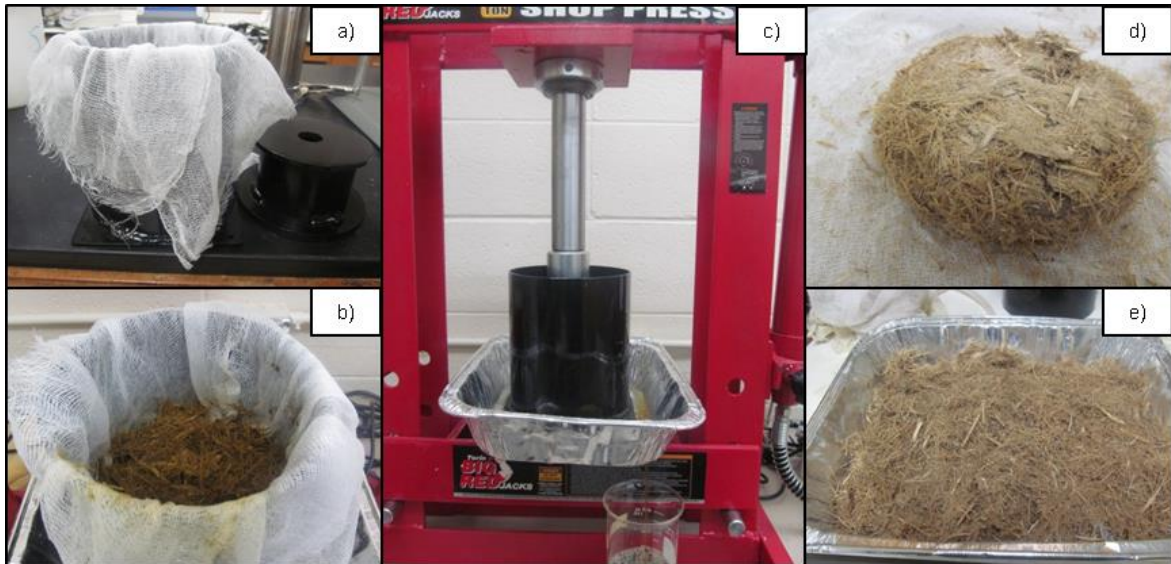


Figura 16: Proceso termoquímico: a) Bagazo de caña estado natural, b) Pre-impregnación de Biomasa, c) Biomasa prensada, d) Biomasa para autoclavar, alto % sólidos, e) Proceso de autoclavado.

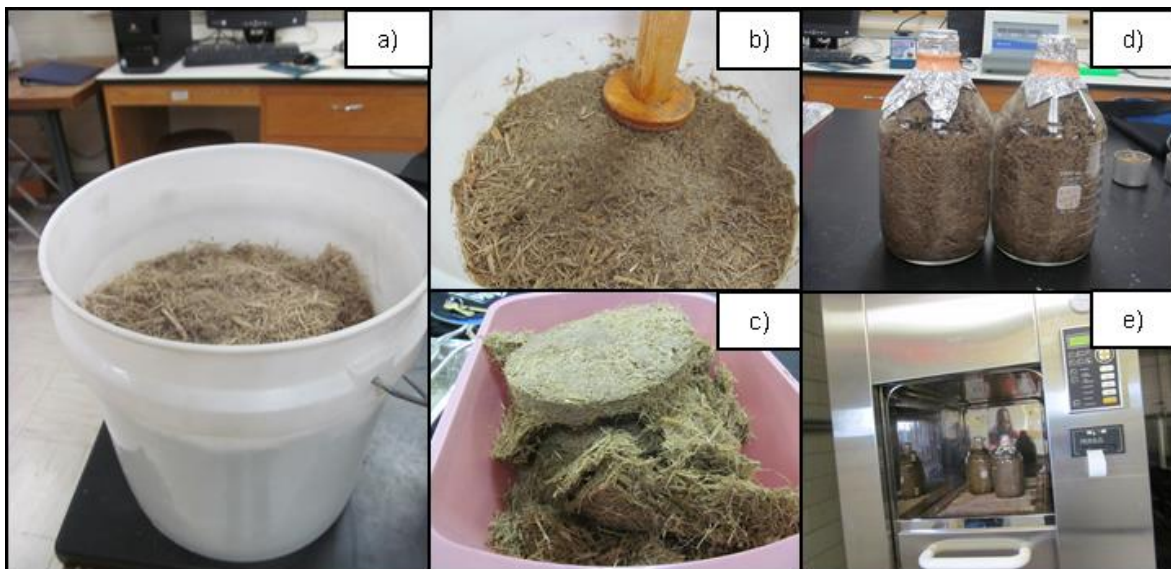


Figura 17: Configuración de equipo y elementos utilizados CB-B.

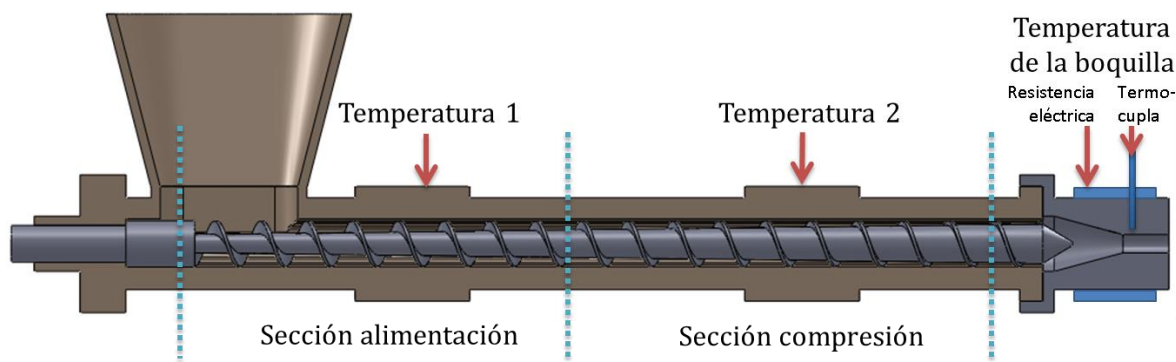


Tabla 6: Planeamiento experimental de condiciones de operación mecánica de la extrusora.

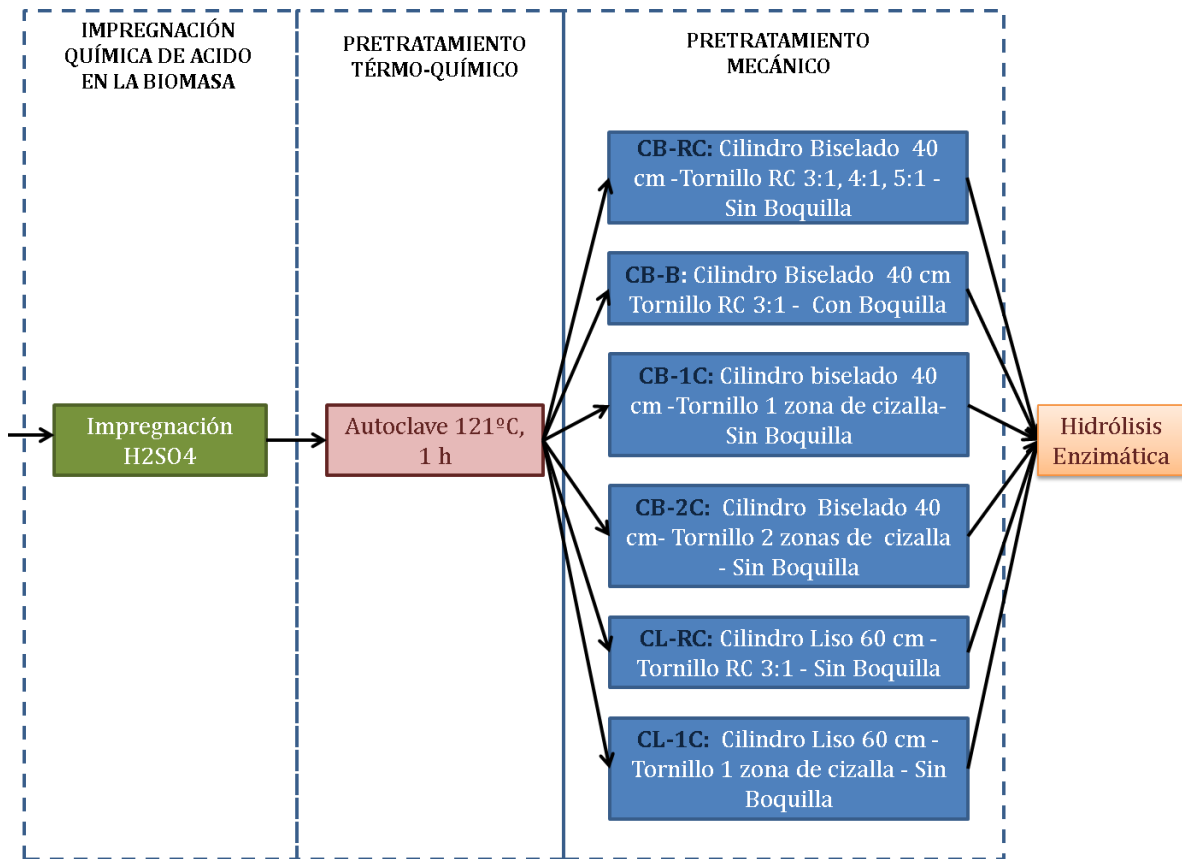
	Punto Estrella (-2)	Punto bajo (-1)	Punto medio (0)	Punto alto (1)	Punto estrella (2)
Temperatura boquilla (°C)	98	110	140	170	182
Velocidad del tornillo(rpm)	41	60	105	150	169

La caracterización del material y la hidrólisis enzimática se realizó según los procedimientos analíticos de NREL, los cuales se mencionaron en la sección 2.2.1.3 y 2.2.1.6 respectivamente, sólo varía el tipo de enzima utilizada. Se contó con la enzima Cellic Tec 2, la cual fue adicionada con una carga de 20 mg proteína/g celulosa.

2.2.2.2. Pretratamiento termoquímico con ácido sulfúrico diluido baja severidad, combinado con el pretratamiento mecánico llevado a cabo en un *compounder* con seis diferentes elementos de corte: En esta sección, se utilizó el mismo procedimiento mostrado en la Figura 14, así como los procedimientos analíticos para caracterización mencionados en la sección 2.2.1.3 y 2.2.1.6 para la hidrólisis enzimática, con la modificación de la enzima y carga enzimática. La diferencia sustancial de esta sección es referente a la configuración de diferentes elementos considerados en el equipo

2.2.2.3. Figura 18, así como diferentes temperaturas de trabajo.

Figura 18: Combinación de procesos estudiados.



Con el fin de que haya un mejor entendimiento de las modificaciones realizadas al proceso de pretratamiento mecánico, se dibujaron en el *software* Solidwords todas las variantes utilizadas en el proceso, según se muestra en las figuras de la 19-24.

Figura 19: Configuración CB-RC: Cilindro Biselado 40 cm -Tornillo RC 3:1, 4:1, 5:1 - Sin Boquilla

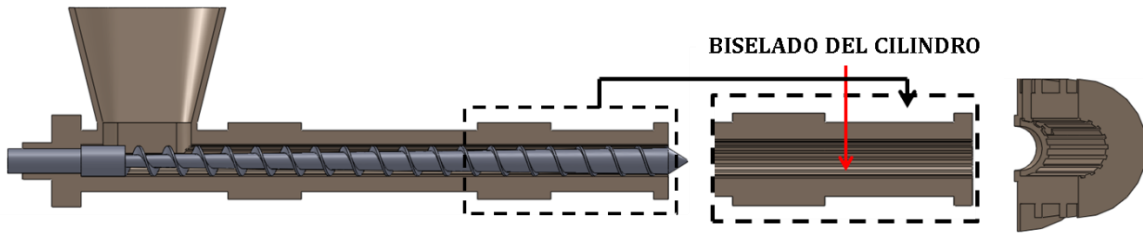


Figura 20: Configuración CB-B: Cilindro Biselado 40 cm Tornillo RC 3:1 - Con Boquilla.

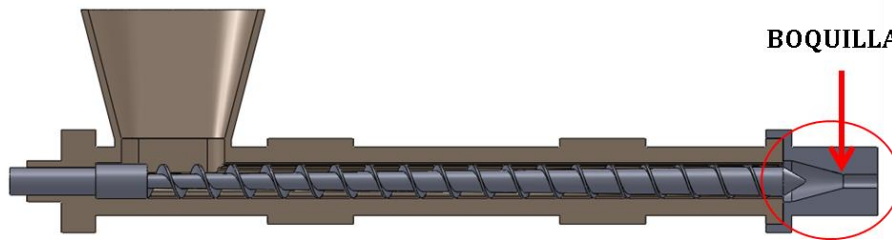


Figura 21: Configuración CB-1C: Cilindro biselado 40 cm -Tornillo 1 zona de cizalla- Sin Boquilla.

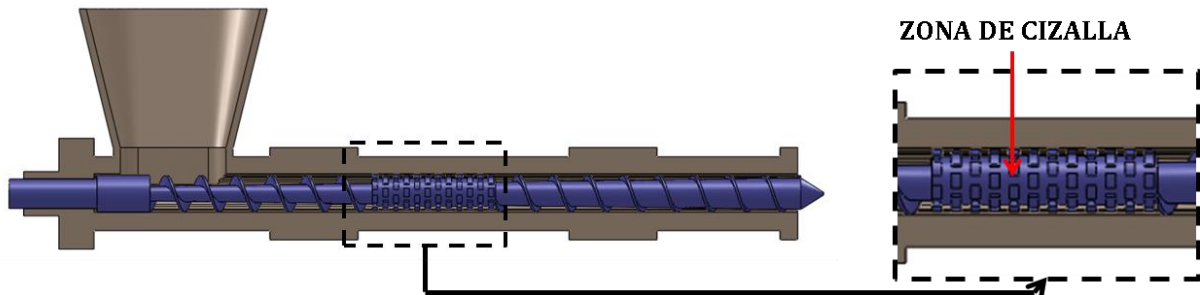


Figura 22: Configuración CB-2C: Cilindro Biselado 40 cm- Tornillo 2 zonas de cizalla - Sin Boquilla.

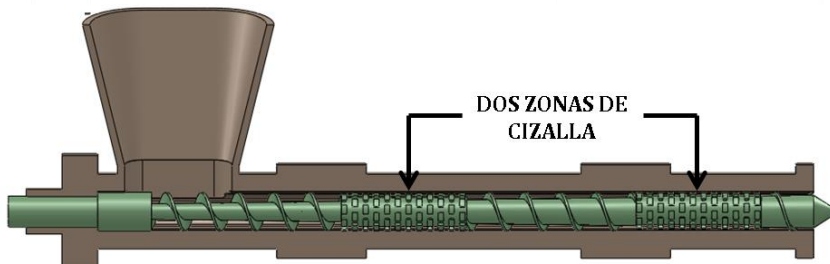


Figura 23: Configuración CL-RC: Cilindro Liso 60 cm - Tornillo RC 3:1 - Sin Boquilla.

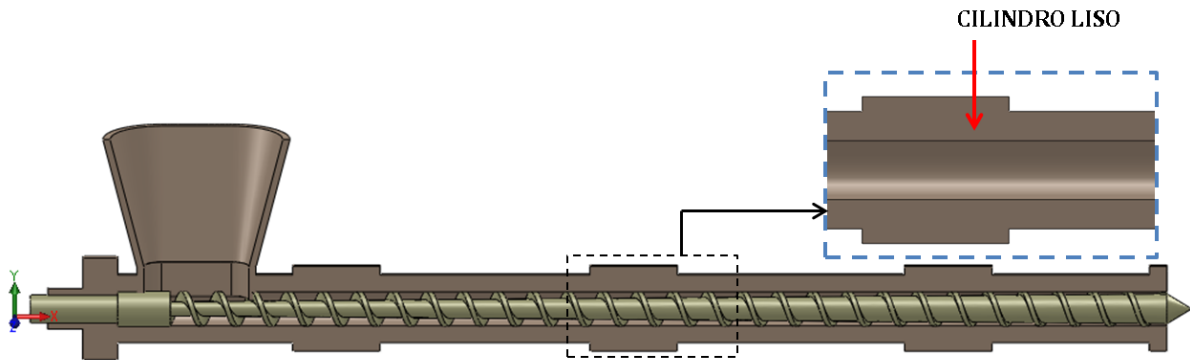
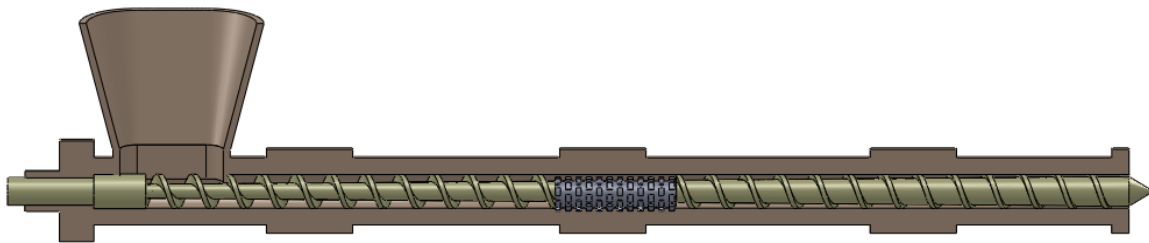


Figura 24: Configuración CL-1C: Cilindro Liso 60 cm - Tornillo 1 zona de cizalla - Sin Boquilla.



2.2.2.4. Seis combinaciones de pretratamiento termoquímico y/o hidrotérmico combinado con los pretratamientos mecánicos llevados a cabo en un *compounder* con cuatro diferentes elementos de corte: En esta sección, se combinan cuatro configuraciones diferentes de equipo de pretratamiento mecánico (CB-RC, CB-B, CB-1C, CB-2C) con diferentes configuraciones de proceso combinado de pretratamiento, Figura 25, con el fin de ver cómo afecta el proceso termoquímico los diferentes procesos de molienda cuya variable respuesta es el rendimiento de glucosa en la hidrólisis enzimática. Cada configuración de proceso termoquímico se combinó con cada una de las configuraciones del equipo de pretratamiento mecánico, aclarando que los procesos mecánicos no se combinaron.

En la configuración de proceso utilizada en la Figura 25, el ítem A, el material se impregnó con agua a las mismas condiciones que en la sección 2.2.2.2, pero sin la adición del ácido, esta se llevó a cabo con el fin de comprobar la efectividad de las cuatro moliendas realizadas sin combinarla con ningún tipo de pretratamiento térmico y/o químico.

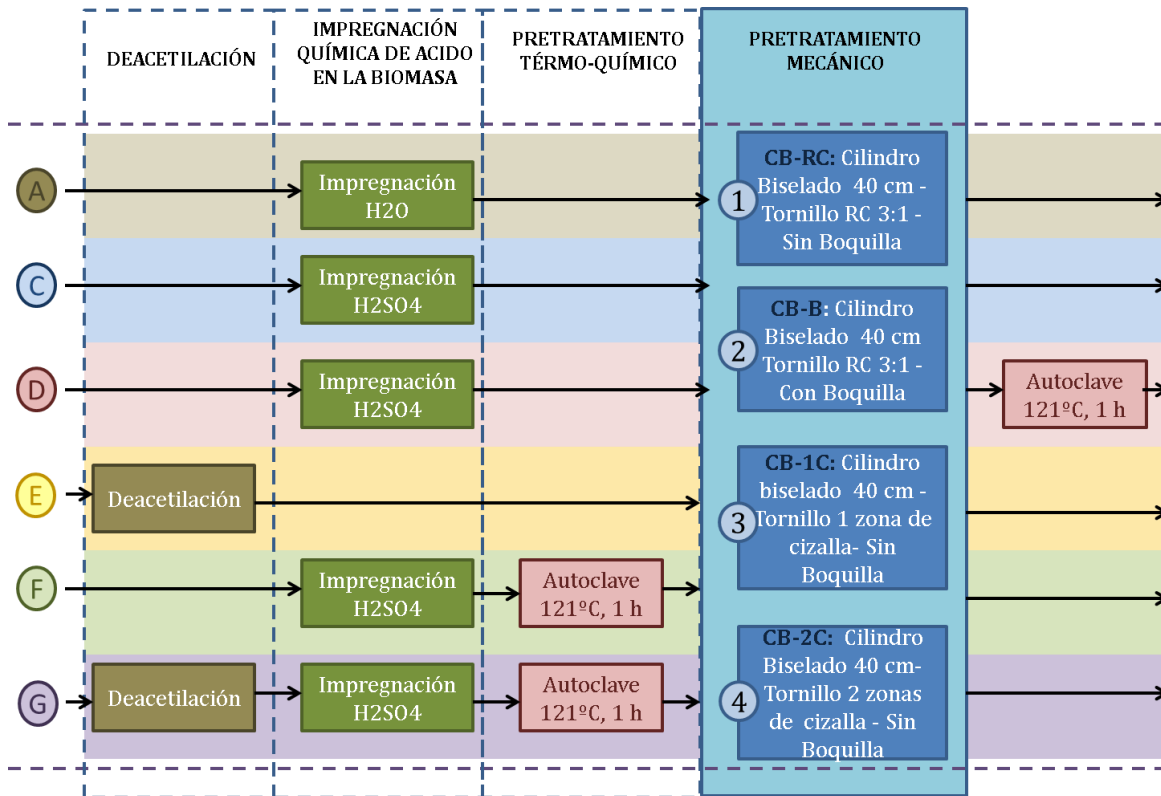
En el Ítem C, se impregnó la biomasa con el ácido sulfúrico y se pasó por los cuatro molinos utilizados, se quería observar si en realidad era necesaria una etapa preliminar de tratamiento termoquímico o si debido a la temperatura incrementada por la fricción y la temperatura en la boquilla el ácido alcanzaba a hidrolizar la hemicelulosa.

En el ítem D, se invirtió el proceso de pretratamiento termoquímico, pasando primero la biomasa por el proceso de molienda y seguidamente por el proceso de autoclave. En el ítem E, se cambió el pretratamiento termoquímico con ácido sulfúrico diluido por una etapa de deacetilación y seguidamente el pretratamiento pasando la biomasa por una de las cuatro configuraciones mecánicas.

En el ítem F, se utilizó el tratamiento utilizado en la sección 2.2.2.2, pre-impregnación con ácido sulfúrico diluido más tratamiento térmico, más su combinación con cada una de las cuatro configuraciones mecánicas. En el ítem G, se adicionó una etapa preliminar de deacetilación al proceso del ítem F.

La etapa de deacetilación se llevó a cabo a 80°C, durante 1 hora, con una concentración de NaOH de 0.4% al 10% de sólidos. El % de sólidos bajó a cerca del 50% mediante el procedimiento llevado a cabo en la prensa hidráulica, Figura 15. La caracterización del material se llevó a cabo según las normas establecidas por el NREL como se mencionó en el numeral 2.2.1.4 y la hidrólisis enzimática numeral 2.2.1.6, con la variación de enzima y carga enzimática.

Figura 25: Configuración de procesos de pretratamiento termoquímicos combinados con cuatro tipos de pretratamiento mecánico.



2.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

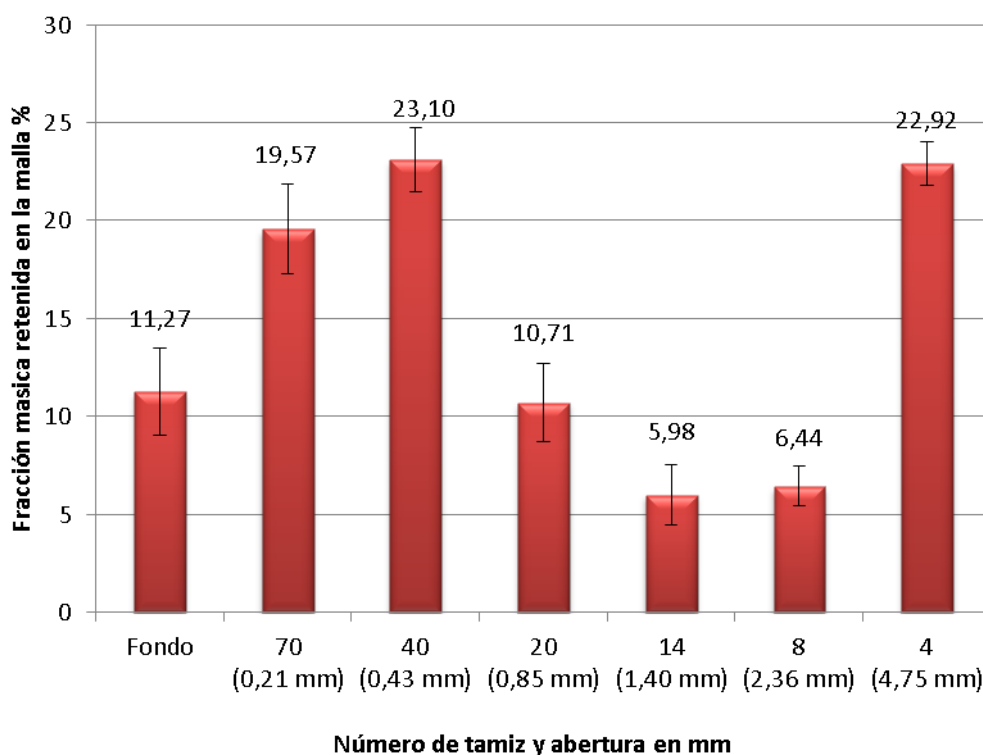
2.3.1. Efecto del pretratamiento termoquímico combinado con refinación mediante molino de discos.

2.3.1.1. **Análisis del tamaño de partícula utilizado:** El bagazo de caña es un residuo lignocelulósico fibroso el cual constituye un conjunto heterogéneo de partículas de diferentes tamaños, desde un fino polvo hasta partículas irregulares de gran tamaño, por lo cual, el análisis de granulometría sólo da una idea de los rangos de tamaño de partícula presentes en el bagazo, mostrados en la

2.3.1.2. Gráfica 2. El análisis se hizo a 5 muestras de biomasa, la cual fue preliminarmente homogenizada de acuerdo con el método B de la norma Toma y

Cuarteo de Muestras NTC 3674. El 23% de la biomasa es retenida en la malla 4 y el 46% tiene tamaño de partícula superior a 0,85mm. En un estudio realizado en la Universidad de Vicosa¹⁰⁷, Brasil, el 75% del bagazo supera el tamaño de 0,6 mm, esta diferencia puede deberse a las características del proceso de extracción y molienda por el cual pasa la caña en el proceso de producción de azúcar y a las características propias de clase de caña utilizada.

Gráfica 2: Fracción másica de bagazo de caña retenido en cada una de las mallas utilizadas.



2.3.1.3. Caracterización química del bagazo de caña azúcar (BCA)

utilizado: El BCA utilizado se caracterizó conforme a los protocolos establecidos por el NREL, los resultados obtenidos (Ver

2.3.1.4. Tabla 7) fueron muy similares a los reportados para el BCA estándar del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos (NIST-

¹⁰⁷ GOMES DA COSTA, Joyce Maria; CORRÊA, Jefferson; FONSECA, B.E., BORGES, S.V. Drying and Isotherms of Sugar Cane Bagasse. Engenharia na agricultura, viçosa. 2015, vol. 23, nro.2, p. 134. pp. 128-142.

por sus siglas en inglés). La principal diferencia es la encontrada con respecto a la gran cantidad de grupos acetilos en la biomasa utilizada, 7,31%, mientras que el NIST reporta 3,19% para el BCA. La curva de calibración de HPLC utilizada del ácido acético fue revisada minuciosamente, pero el resultado fue el mismo, así que asumimos que esta diferencia se debe a características propias del bagazo de caña utilizado.

Tabla 7: Caracterización de BCA utilizado en el estudio y BCA referencia estándar NIST

Descripción	NIST 8491	Caracterización Laboratorio	Desviación Estándar Laboratorio
Extractivos en agua	4,1	4,76	0,01
Extractivos en etanol al 95%	1,79	1,37	0,04
Sacarosa	0,1	ND	-
Cenizas en la biomasa completa	3,84	5,69	0,12
Cenizas libre de extractivos	3,45	2,52	0,29
Glucano	40,5	42,08	0,11
Xílan	22,04	22,30	0,26
Arabinano	1,49	1,82	0,14
Galactano	0,28	ND	-
Manano	0,00	ND	-
Azúcares Estructurales	65,56	66,20	0,32
Lignina Total	24,4	20,24	0,66
Residuo Insoluble en Acido	20,9	22,58	0,48
Lignina Insoluble en ácido	NR	17,41	0,66
Lignina soluble en ácido	2,4	2,83	0,02
Acetil	3,19	7,31	0,04
Nitrogeno	0,21	Nd	-
Cierre total del compotente	102,4	105,57	

También se puede apreciar diferencias con respecto a la lignina total reportada, 20,24% contra 24.4%, lo cual puede deberse a la forma en como fue calculada o determinada, ya que el NIST no reporta los métodos utilizados para la cuantificación de la biomasa. Según el protocolo del NREL¹⁰⁸, la lignina total es la

¹⁰⁸ National Renewable Energy Laboratory. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in

suma de la lignina soluble en ácido y la lignina insoluble en ácido, mientras que el NIST reporta el residuo insoluble en ácido y la lignina soluble en ácido, estos dos componentes no pueden ser sumados ya que en el residuo insoluble se encuentran las cenizas residuales después de la hidrólisis ácida llevada a cabo en el proceso de caracterización. Así mismo, el NIST aclara que el valor tomado para la lignina total es la media individual de los valores individuales para la lignina total reportada por los laboratorios colaboradores de ellos y no la suma de los valores medios y el residuo insoluble¹⁰⁹.

Es importante resaltar que la composición del BCA puede variar dependiendo de la temporada de crecimiento, procedimiento de cosecha, método de procesamiento, ubicación y de los métodos analíticos.

2.3.1.5. Efecto del pretratamiento termoquímico (121° C y 1% p/p H₂SO₄):

El pretratamiento termoquímico cambia químicamente la estructura de la biomasa, donde los polisacáridos principalmente la hemicelulosa es solubilizada en oligosacáridos y/o monosacáridos. Durante la etapa del pretratamiento mecánico no se presenta solubilización apreciable, es decir, no hay cambio significativo en la composición química de la biomasa, ya que este pretratamiento reduce principalmente el tamaño de partícula disminuyendo así el grado de polimerización y aumentando el área superficial.

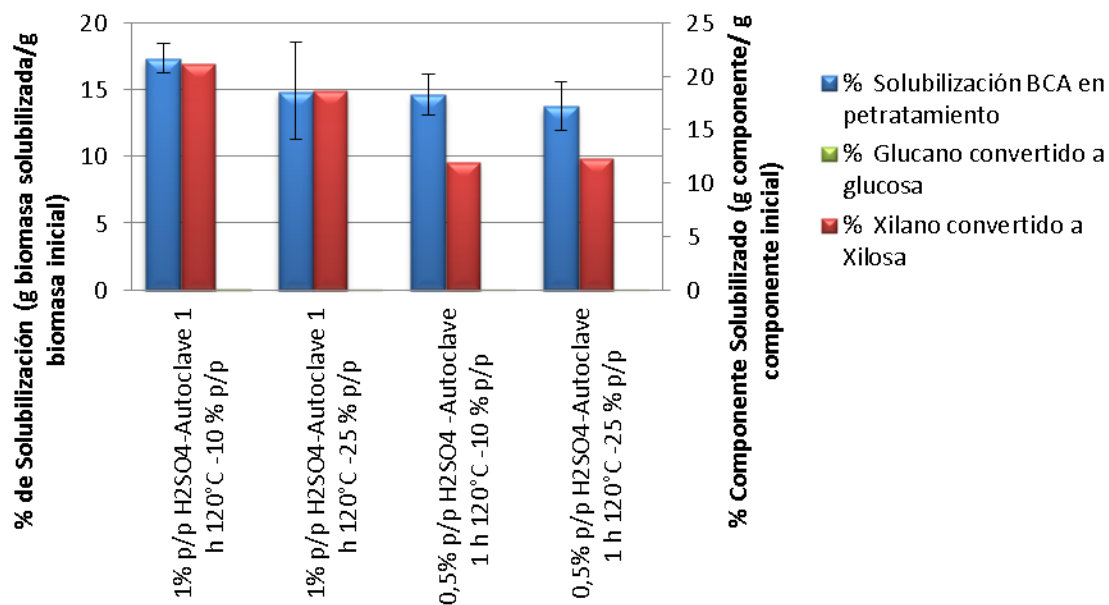
Se realizaron 8 corridas con réplica según el diseño experimental, los cuales incluyen el pretratamiento termoquímico-mecánico combinado y en conjunto se realizó respectivamente 4 corridas que solo incluyen el pretratamiento termoquímico por duplicado.

Biomass. NREL/TP-510-42618, Colorado, Ultima revision 2012. p. 10. pp 1- 18

¹⁰⁹ National Institute of Standards & Technology. Report of Investigation. Reference Material 849. Sugarcane Bagasse Whole Biomass Feedstock. 2011. pp.1-4. <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/8491.pdf>.

La Gráfica 3 presenta los porcentajes de solubilización del BCA durante la etapa del pretratamiento termoquímico bajo diferentes condiciones experimentales, este porcentaje de solubilización incluye extractivos, diferentes monómeros que constituyen la hemicelulosa, oligómeros, cenizas y parte de lignina. También, se muestra los porcentajes de glucano y xilano solubilizados a su forma monomérica con respecto a cada componente. Se puede observar que el mayor porcentaje de solubilización fue de 17,34% con un 21,2% de xilano solubilizado y con un 0,15% de glucano solubilizado cuando se trabajó con 1 %p/p de H₂SO₄ y una carga de solidos del 10 %p/p, resaltando que los porcentajes de solubilización de xilano y glucano es con respecto al glucano y xilano total, no con respecto a la biomasa total inicial. La menor solubilización fue de 13,76% con un 12,36% de xilano solubilizado a xilosa y un 0,03% de glucano solubilizado a glucosa que se alcanzó cuando se trabajó con 0,5 %p/p de H₂SO₄ y una carga de solidos del 25%. Se puede decir que la solubilidad es favorecida con concentraciones más altas de H₂SO₄ y menor porcentaje de sólidos.

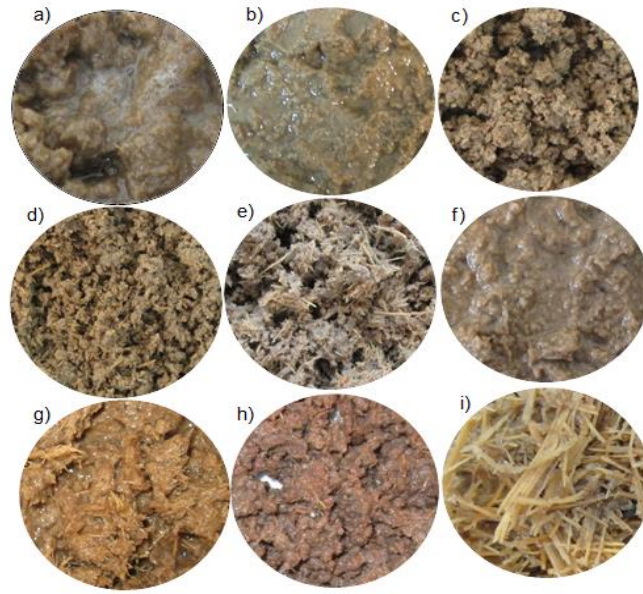
Gráfica 3: Porcentaje de Solubilización en Pretratamiento Termoquímico.



El porcentaje de xilano solubilizado es mayor al de glucano ya que principalmente se solubiliza la hemicelulosa (xilano), esto debido a que se encuentra en las paredes celulares secundarias, son biopolímeros heterogéneos ramificados que contienen pentosas (β -D-xilosa, α -L-arabinosa), hexosas (β -D-manosa, β -D-glucosa, galactosa α -D) y / o ácidos orgánicos (α -D-glucurónico, α -D-4-O-metilgalacturónico). La hemicelulosa hidroliza con mayor velocidad a causa de su estructura amorfa, y la estructura ramificada (con cadena lateral corta), así como su bajo peso molecular.

2.3.1.6. Efecto del pretratamiento termoquímico-mecánico: EL BCA después de realizado el pretratamiento termoquímico fue sometido al pretratamiento mecánico donde se utilizaron dos diferentes velocidades de tornillo (80 y 160 rpm). EL BCA pretratado obtenido se puede apreciar en la figura

Figura 26: Bagazo con pretratamiento en diferentes condiciones de operación del pretratamiento termoquímico-mecánico. a) 1%p/pH₂SO₄ 120°C 80rpm 10%p/p. b) 0,5%p/pH₂SO₄ 120°C 80rpm 10%p/p. c) 1%p/pH₂SO₄ 120°C 80rpm 25%p/p. d) 0,5%p/pH₂SO₄ 120°C 80rpm 25%p/p. e) 1%p/pH₂SO₄ 120°C 160rpm 25%p/p. f) 1%p/pH₂SO₄ 120°C 160rpm 10%p/p. g) 0,5%p/pH₂SO₄ 120°C 160rpm 10%p/p. h) 0,5%p/pH₂SO₄ 120°C 160rpm 25%p/p. i) Muestra representativa de las muestras con pretratamiento termoquímico (Sin pretratamiento mecánico).

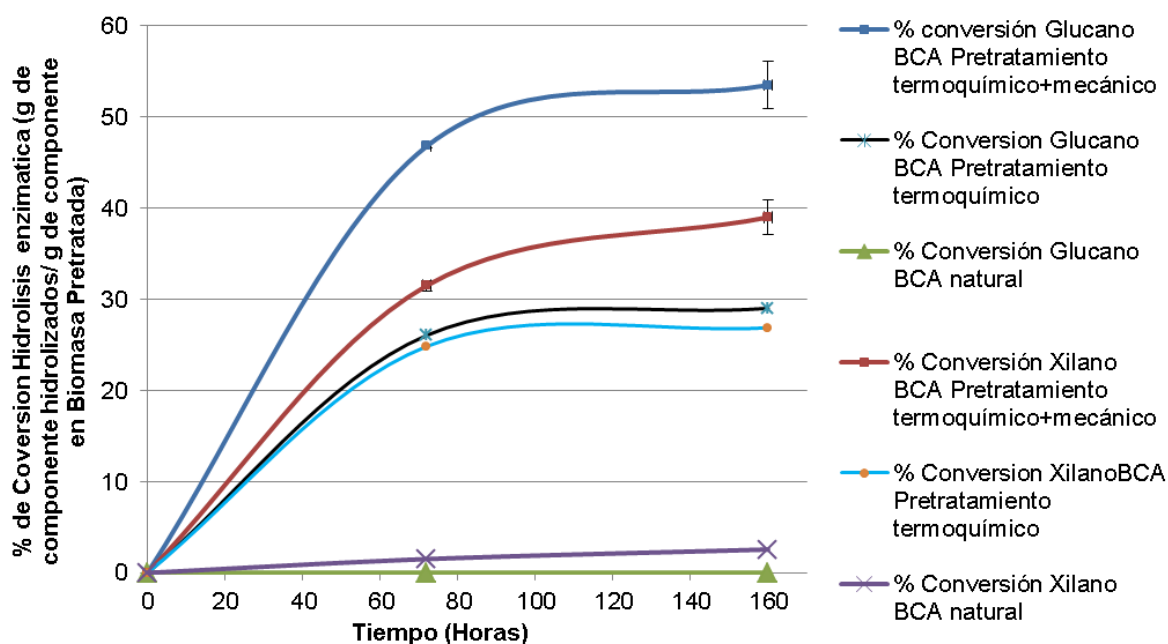


Las muestras a), b), f) y g) son las pretratadas a mayor contenido de humedad. Es conocido que a mayor contenido de humedad la energía requerida en el molino es menor. Sin embargo, en esta experimentación realizada no fue posible tener resultados con respecto al consumo de energía. Con el molino utilizado, no fue posible tampoco el ajuste preciso de la separación del disco móvil y el disco fijo, ya que se utilizó un molino convencional marca Corona, al cual le fue adaptado un motor de 2.5 HP y fue posible realizarle la adaptación por medio de correas la velocidad del motor. Sin embargo, se puede comprobar que un sistema de molienda adicional al pretratamiento termoquímico incrementa los rendimientos substancialmente, como se podrá observar con los resultados de la hidrólisis enzimática y con los resultados del SEM que serán debatidos más adelante.

2.3.1.7. Comparación de rendimientos de la hidrólisis enzimática para los pretratamientos termoquímico y termoquímico + mecánico: La hidrólisis enzimática de la biomasa pretratada se realizó durante 160 horas con una carga enzimática de 40 mg de proteína/g de glucano. Se determinó el contenido de proteína de la enzima utilizada mediante el método Pierce BSA. Se utilizó una carga alta de enzima debido a que la enzima que se logró conseguir para este estudio es una enzima comercial, la cual no está formulada específicamente para

materiales lignocelulósicos. Sin embargo, no es un valor tan alto comparado con estudios del NREL donde utilizan 32 mg/g de celulosa de la enzima Cellic Tec 3¹¹⁰, una enzima diseñada específicamente para biomasas celulósicas. No hay certeza de cuanto podrían aumentar los rendimientos si se utilizara la enzima Cellic Tec, pero si se puede realizar un análisis con respecto a al BCA procesado con los dos tratamientos termoquímico y termoquímico + molinos de discos.

Gráfica 4: % Conversión hidrólisis enzimática del BCA pretratado termoquímica y mecánicamente: H₂SO₄ 1%, p/p-Autoclave 1 h 120°C - molino discos 80 rpm 10 % p/p.



¹¹⁰ CHEN, Xiaowen, 2015. Op. Cit., p. 328.

Para todas las corridas del diseño experimental se observa que los rendimientos en la hidrólisis enzimática del BCA tratado termoquímica y mecánicamente es mayor que los tratados termoquímicamente, como se puede observar en

Gráfica 4, el rendimiento final de glucano a glucosa es de 53,5% mientras que para el BCA tratado térmicamente es del 29%. Así mismo, se observa para la conversión de xilano a xilosa, en el pretratamiento termoquímico y mecánico es del 44% y para el pretratamiento termoquímico es del 26,9%. El escenario es peor para la muestra a la cual no se le ha realizado ningún tipo de pretratamiento, donde no se convierte glucano a glucosa y la conversión del xilano a xilosa es solo del 2,56% confirmando que es necesaria la etapa de pretratamiento y que la inclusión del proceso de molienda es una buena manera de incrementar los rendimientos sin incrementar la severidad del pretratamiento termoquímico, que puede generar la degradación de los productos.

El mayor rendimiento en el pretratamiento termoquímico y mecánico se debe a que parte de la hemicelulosa y lignina es solubilizada en el pretratamiento termoquímico y el pretratamiento mecánico rompe la estructura cristalina, aumentando el área de superficie y proporcionando una mejora de la accesibilidad a la celulosa por las enzimas hidrolíticas.

Las demás gráficas pueden ser consultadas en el Anexo B. Para el análisis de resultados referente al efecto de las condiciones de los pretratamientos estudiados se realizó el siguiente análisis estadístico.

2.3.1.8. Efecto de las variables utilizadas en el pretratamiento termoquímico y mecánico del BCA: Las variables operacionales independientes que se analizaron fue la concentración de sólidos, la concentración de ácido sulfúrico diluido en la solución y la velocidad del molino de discos utilizado. La comparación se realiza teniendo como variable de respuesta la conversión del glucano y xilano en la hidrólisis enzimática. Los resultados obtenidos para todas las corridas en el análisis experimental se muestran en la

2.3.1.9.

2.3.1.10. Tabla 8.

En la

Tabla 8, se puede observar que el mayor rendimiento de conversión de glucano se obtuvo para el tratamiento con ácido sulfúrico diluido al 1%, 10% de sólidos y 80 rpm del motor del molino de discos. Sin embargo, el mayor rendimiento de xilano a xilosa se obtuvo para el tratamiento con las condiciones de 0.5% de ácido, 25% de sólidos y 160 rpm.

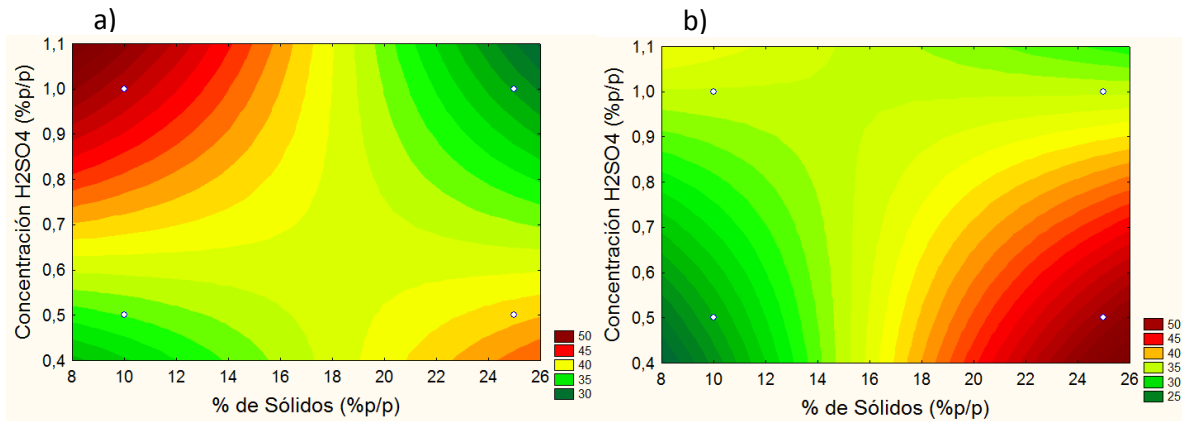
Tabla 8: Matriz del diseño presentando rendimientos de glucano y xilano después de la hidrólisis del bagazo con pretratamiento termoquímico-mecánico.

Descripcion de muestra	Promedio % Conversión				Desviacion estandar			
	72 Horas		160 Horas		72 Horas		160 Horas	
	Glucano	Xilano	Glucano	Xilano	Glucano	Xilano	Glucano	Xilano
H2SO4 1% p/p-Autoclave 1 h 120°C - molino discos 80 rpm 10 % p/p	46,80	31,52	53,50	39,00	0,16	2,57	0,58	1,88
H2SO4 0,5% p/p-Autoclave 1 h 120°C - molino discos 80 rpm 10 % p/p	41,12	32,58	43,94	36,89	3,52	3,86	4,41	4,51
H2SO4 1% p/p-Autoclave 1 h 120°C - molino discos 80 rpm 25 % p/p	47,61	51,10	40,55	41,87	0,21	0,14	1,47	2,00
H2SO4 0,5% p/p-Autoclave 1 h 120°C - molino discos 80 rpm 25 % p/p	38,49	44,82	36,89	46,39	1,01	1,21	2,05	0,35
H2SO4 1% p/p-Autoclave 1 h 120°C - molino discos 160 rpm 10 % p/p	41,35	30,29	40,74	30,77	1,34	2,46	5,37	0,72
H2SO4 0,5% p/p-Autoclave 1 h 120°C - molino discos 160 rpm 10 % p/p	27,95	27,17	28,16	17,00	0,003	0,62	1,05	1,33
H2SO4 1% p/p-Autoclave 1 h 120°C - molino discos 160 rpm 25 % p/p	31,46	38,55	22,87	27,67	2,07	1,56	1,20	1,66
H2SO4 0,5% p/p-Autoclave 1 h 120°C - molino discos 160 rpm 25 % p/p	42,16	48,43	44,36	53,41	3,94	3,46	0,70	1,23
Biomasa como es recibida sin ningun pretratamiento	0,00	1,51	0,00	2,56	0	0	1,55	1,95

El pretratamiento más severo es el que utiliza mayores cantidades de ácido sulfúrico, mayor % de sólidos y menor velocidad del tornillo, estas condiciones favorecen la conversión de glucano a glucosa, debido a su estructura más cristalina y más difícilmente accesible. La hemicelulosa por el contrario presenta una estructura amorfa fácilmente hidrolizable cuya conversión se ve favorecida con las condiciones menos severas del proceso. El análisis global del efecto de las variables independientes utilizadas se realizó por medio de la metodología de superficie de respuesta.

La zona donde se encuentra un mejor rendimiento se representa con color rojo intenso, el rendimiento decrece a medida que va cambiando el color de rojo a un verde claro.

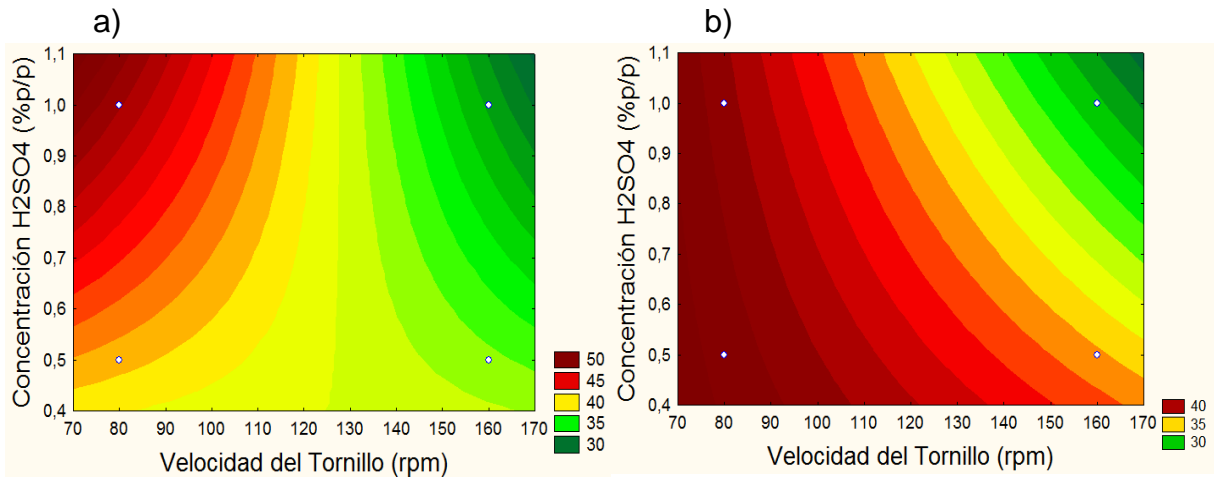
Gráfica 5: Curva de nivel: Concentración de ácido sulfúrico vs % de sólidos, a) glucosa, b) xilosa.



De esta manera, se puede observar en la Gráfica 5, a menor % de sólidos el rendimiento glucano a glucosa incrementa pero disminuye el rendimiento xilano a xilosa, esto puede deberse a que el tratamiento con mayor carga de sólidos es más severo, la humedad actúa como lubricante y a mayores cargas de sólidos hay más fricción, lo cual es importante para la ruptura de la pared celular y favorece la conversión del glucano, y desfavorece el xilano debido a que la hemicelulosa se hidroliza de manera más rápida.

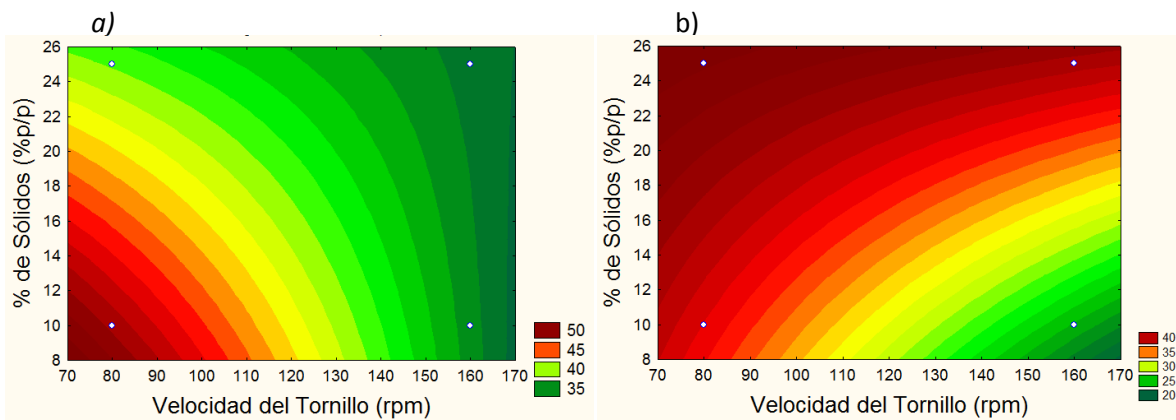
Igualmente, como se refleja en la Gráfica 5 y en la Gráfica 6, se ve favorecida la conversión de xilano con bajas concentraciones ácido sulfúrico debido a su facilidad de ser hidrolizada y altas concentraciones de ácido para la conversión de glucano, cuya estructura es más cristalina y más difícilmente hidrolizada por bajas concentraciones de ácido según como se observa en la Gráfica 6.

Gráfica 6: Curva de nivel concentración ácido sulfúrico vs Velocidad del tornillo, a) glucosa, b) xilosa.



Se puede observar sin embargo que los mejores rendimientos se obtienen cuando se trabajan con velocidades de tornillo más bajas, esto puede deberse a que a menor velocidad hay mayor tiempo de contacto entre la biomasa y el molino como puede observarse en la Gráfica 7.

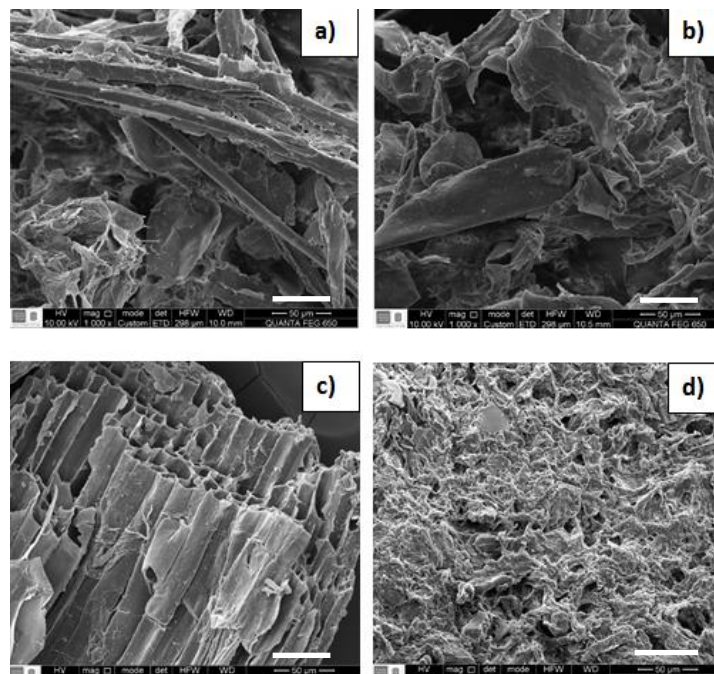
Gráfica 7: Curva de nivel: Porcentaje de Sólidos vs Velocidad del tornillo, a) glucosa, b) xilosa.



Análisis SEM de la biomasa pretratada y su comparación con el biomasa

control: La microscopia de barrido electrónico muestra la microestructura y morfología después de diferentes pretratamientos. Las imágenes mostradas en la Figura 27, fueron tomadas con 1000x de aumento. La línea blanca superpuesta representa 50 μm , se decidió colocar esta línea con mayor grosor por la dificultad para leer la que viene con la imagen tomada del SEM. En el Anexo C, se pueden observar las demás imágenes tomadas.

Figura 27: Imágenes de SEM para diferentes tratamientos realizados a BCA: a) la fibra con pretratamiento termo-mecánico (H_2O -autoclave 120°C -molino de discos 80 rpm), b) la fibra con pretratamiento mecánico (H_2O -molino de discos 80 rpm), c) la fibra con pretratamiento termoquímico (H_2SO_4 1% p/p-autoclave 120°C), d) fibra con pretratamiento termoquímico-mecánico (H_2SO_4 1% p/p -autoclave 120°C -molino de discos 80 rpm).



En la figura a) se realiza un pretratamiento hidrotérmico combinado con un proceso posterior de molienda. Se puede observar que la fibra ha sido cortada en partículas más pequeñas, pero sin afectación visible de la estructura de la biomasa, es decir, no se observan porosidades y la superficie de la fibra se observa sin ninguna alteración. A esta temperatura el agua no tiene la energía de

activación suficiente para que se den reacciones de solubilización de componentes que ayudan a debilitar la estructura del BCA.

La figura b) muestra que la estructura del BCA pretratado es muy similar a la figura a), aunque en este ensayo, el BCA no se somete a altas temperatura de operación, el resultado apreciable es el mismo, debido a que no hay hidrólisis de polímeros a azúcar y posiblemente tampoco solubilización alguna de la lignina, la superficie de la fibra se observa lisa, sin ningún tipo de alteración. Sólo el efecto de cizallamiento del molino de discos no es suficiente para obtener altos rendimientos en la hidrólisis enzimática.

En el BCA pretratado con ácido y condiciones de temperatura de 120°C figura c) muestra un aumento de la porosidad, pero no se aprecia disrupción de la fibra. En el pretratamiento combinado propuesto en el estudio que se observa en la figura d) se aprecia notoriamente una alta disrupción de la estructura cristalina de la celulosa, un aumento considerable de la porosidad y del área de superficial del BCA pretratado.

Comparando las figuras a) y d), las dos utilizan las mismas condiciones de tratamiento térmico 121°C durante 1 h, la diferencia radica en que la muestra a) está impregnada con agua y la figura d) con una solución de ácido sulfúrico al 1%, confirmando la excelente capacidad del ácido sulfúrico como catalizador de las reacción de conversión de polímeros a monómeros de azúcares.

De esta manera se puede concluir que la combinación de pretratamientos termoquímicos a baja severidad combinado con el proceso de refinado mecánico de molino de discos, muestra importantes cambios en la fibra de la biomasa. Esto indica que es un buen camino el trazado con respecto a este tipo de combinación de pretratamientos.

2.3.2. Efecto de la combinación de pretratamientos termoquímicos y pretratamientos mecánicos llevado a cabo en un *compounder* con diferentes

elementos de cizallamiento: En esta sección se analizan los resultados obtenidos en la pasantía de tesis doctoral realizada en la Universidad de Dakota del Sur, Estados Unidos. El estudio realizado se puede dividir en tres secciones. Inicialmente, el objetivo de la pasantía era poder realizar el pretratamiento combinado termoquímico más el pretratamiento por medio de la extrusora de un tornillo, el cual se contaba en la Universidad. De esta manera, inicialmente se realizaron pruebas experimentales estudiando la influencia de las variables operacionales de la extrusora como lo son velocidad del tornillo y temperatura de la boquilla utilizada.

Además de la temperatura de la boquilla, la extrusora tiene dos resistencias eléctricas lo largo del cilindro y se contó con tornillos de transporte con diferentes elementos de cizallamiento, por lo cual, en la segunda sección se realizó un barrido experimental con diferentes temperaturas del cilindro del *compounder* y con seis diferentes tipos de configuración como pretratamiento mecánico. Como pretratamiento termoquímico se utilizó el BCA impregnado con ácido sulfúrico diluido, con un proceso térmico de 121°C durante una hora; se utilizó como variable respuesta la accesibilidad enzimática de la fibra por medio de hidrólisis enzimática.

Así mismo, se determinó la metodología más adecuada de la secuencia de los procesos, comparando los rendimientos en la hidrólisis enzimática cuando se combina el tratamiento mecánico con diferentes tratamientos termoquímicos y secuencias de proceso.

2.3.2.1. Pruebas preliminares realizadas con la extrusora (CB-B): Según como fue mencionando en la metodología experimental, fue necesario realizar

unas pruebas preliminares con la extrusora utilizada (*Compounder* + boquilla de extrusión) con biomasa pretratada térmicamente con ácido y biomasa impregnada con NaOH (Foco de estudios realizados por el grupo de investigación preliminarmente), utilizando BCA como materia prima.

El grupo de investigación tenía experiencia en el pretratamiento con extrusora utilizando rastrojo de maíz impregnado con NaOH, del cual se tenían las mejores condiciones operacionales, estudio que fue tomado de base.

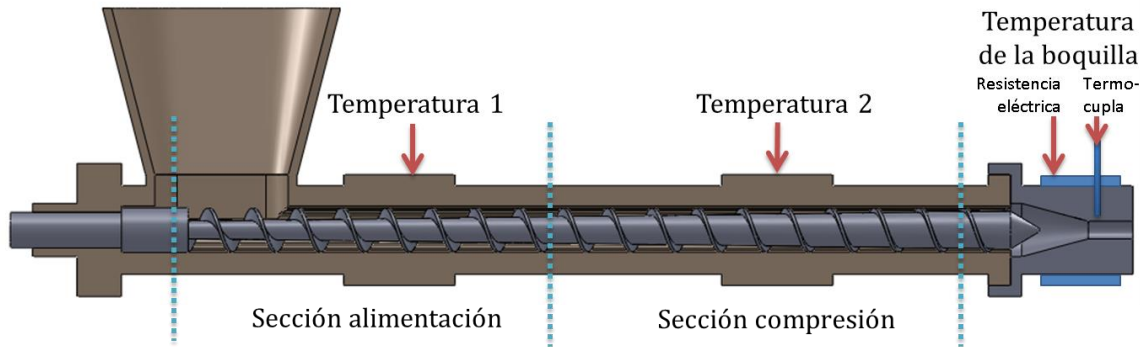
El BCA fue impregnado con ácido, la solución de impregnación contiene un 10% de sólidos (90% de humedad), sin embargo era necesario reducir su contenido de humedad para el pretratamiento de extrusión. En el laboratorio el 40% de humedad fue el óptimo trabajado preliminarmente con rastrojo de maíz¹¹¹. Se realizó el prensado manual de la biomasa, pero el contenido de humedad sólo disminuyó del 75-80% de humedad, por lo cual se realizó el prensado de la biomasa mediante una prensa hidráulica, reduciendo el contenido de humedad del 60-70%. No fue posible disminuir más el contenido de humedad en la muestra, ya que al aplicarle mayor presión, se tenía como resultados una torta prensada de biomasa que después era muy difícil separar y podría causar un efecto adicional a la fibra, por ejemplo la obstrucción de las porosidades de la biomasa.

La configuración de la extrusora (*Compounder* + boquilla extrusora), se muestra en la

Figura 28.

¹¹¹ KARUNANITHY, 2011. Op,cit., p.524

Figura 28: Configuración CB-B: Cilindro Biselado 40 cm Tornillo RC 3:1 - Con Boquilla.



a) BCA impregnado con agua + autoclavado (Efecto térmico, sin ácido) + extrusora: como se observa en la Tabla 9, ninguna de las muestras paso a través de la extrusora, la biomasa necesita un tratamiento químico adicional, que ayude a debilitar la estructura celulósica y sea posible el paso de la biomasa a través de la extrusora. La relación de compresión del tornillo fue 3:1, la boquilla utilizada tiene un diámetro final de 0,8 cm, por la cual la biomasa con tratamiento térmico sin tratamiento químico no pasó a las diferentes temperaturas trabajadas.

Tabla 9: Resultado de pruebas realizadas con la extrusora, utilizando BCA impregnado con agua.

Condiciones (Perfil de temperatura; rpm)	Desarrollo
T1: 50, T2: 80, Tb: 80; 50 rpm	EL BCA no pasó a través de la extrusora
T1: 50, T2: 90, Tb: 90; 80 rpm	EL BCA no pasó a través de la extrusora
T1: 50, T2: 100, Tb: 100; 80 rpm	Una pequeña porción pasó a través de la extrusora
T1: 87, T2: 133, Tb: 133; 80 rpm	Lixiviado acumulado en tolva, no pasó a través de la extrusora.
T1: 87, T2: 133, Tb: 133; 120 rpm	EL BCA no pasó a través de la extrusora

b) BCA impregnado con ácido/álcali + prensado hidráulico/prensado manual + autoclave/sin autoclave (121°C, 1h) + extrusora: Los resultados muestran que definitivamente es necesario trabajar con contenidos de humedad menores de 70%, ya que al prensarse manualmente la biomasa el contenido de humedad es del 73-80%, mostrando alta cantidad de solución residual en la zona de alimentación de la extrusora como se puede observar en la Figura 29.

Figura 29: Comportamiento de las muestras con alto contenido de humedad en el proceso de extrusión.


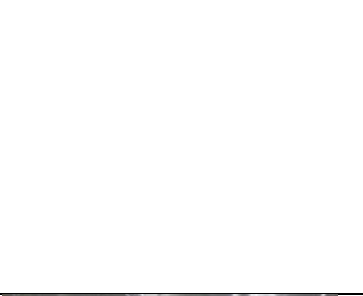








También, se observó que operacionalmente es mejor trabajar con temperaturas de barril bajas, ya que el calentamiento se da por resistencias, cuya transferencia de calor es puntual y la biomasa se quema en la zona en donde está ubicada, dificultando el flujo de biomasa a través de la extrusora. En la Tabla 10 se pueden observar las características de la biomasa pretratada, así como sus condiciones de operación y comportamiento en el paso a través de la extrusora.

De este estudio preliminar, se pudo concluir acerca del contenido de humedad a utilizar para todas las muestras en el estudio, las cuales se prensaron a través de una prensa hidráulica de acá en adelante. También se obtuvieron datos con respecto a las temperaturas del cilindro a utilizarse (T1 y T2), las cuales deben ser menores a las utilizadas por Karunanithy, ya que el utilizó temperaturas de T1: 133°C y T2: 133 °C, pero en el estudio realizado, sólo con temperaturas de 90°C en estas zonas, el material empezaba a realizar explosiones en la salida, que eran

irregulares, lo cual no permitiría que la biomasa pretratada obtenida conservara las mismas características debido a su tiempo de residencia variable.









Tabla 10: Efecto del contenido de humedad en las muestras tratadas, así como comportamiento de la biomasa en su paso por la extrusora.

Descripción	Contenido de Humedad (%p/p)	Condiciones de operación y resultados	Imágenes de las muestras del BCA pretratado
<p>Ácido sulfúrico (1%p/v) Prensa Hidráulica Autoclave Extrusora</p>	<p>67,4</p>	<p>T1: 50, T2: 50, Tb: 80; 85 rpm. Pasó sin inconvenientes a través de la extrusora. Sin solución residual en la zona de alimentación</p>	
<p>Ácido sulfúrico (1%p/v) Prensa Manual Autoclave Extrusora</p>	<p>78,01</p>	<p>T1: 50, T2: 50, Tb: 80; 85 rpm. Pasó con dificultad a través de la extrusora. Con solución residual en la zona de alimentación</p>	
<p>NaOH (1,65%p/v) Prensa Hidráulica Autoclave Extrusora</p>	<p>68,5</p>	<p>T1: 50, T2: 50, Tb: 80; 85 rpm. Pasó sin inconvenientes a través de la extrusora. Sin solución residual en la zona de alimentación</p> <p>T1: 90, T2: 90, Tb: 133; 85 rpm. Pasó a través de la extrusora con explosiones a la salida. Poca solución residual en la zona de alimentación</p>	

<p>NaOH (1,65%p/v) Prensa Manual Autoclave Extrusora</p>	<p>76,13</p>	<p>T1: 50, T2: 50, Tb: 80; 85 rpm. Pasó con dificultad a través de la extrusora. Con solución residual en la zona de alimentación</p>	
<p>NaOH (1,65%p/v) Prensa Hidráulica Autoclave Extrusora</p>	<p>64,12</p>	<p>T1: 50, T2: 50, Tb: 80; 50 rpm. Pasó con dificultad a través de la extrusora. Con solución residual en la zona de alimentación.</p> <p>T1: 90, T2: 90, Tb: 133; 85 rpm. Pasó a través de la extrusora con explosiones a la salida. Poca solución residual en la zona de alimentación</p>	 
<p>NaOH (1,65%p/v) Prensa Manual Extrusora</p>	<p>73,05</p>	<p>T1: 50, T2: 50, Tb: 80; 50 rpm. Pasó sin inconvenientes a través de la extrusora. Con solución residual en la zona de alimentación.</p> <p>T1: 50, T2: 50, Tb: 80; 100 rpm. Pasó sin inconvenientes a través de la extrusora. Con solución residual en la zona de alimentación.</p>	 

c) Para cada uno de los tres procesos termoquímicos mencionados: Pre-impregnación ácida + autoclave + extrusora, Pre-impregnación álcali + autoclave + extrusora, Pre-impregnación ácida + autoclave + extrusora, se utilizaron tres diferentes temperatura de boquillas (80°C, 130°C y 180°C). Las características obtenidas del BCA pretratado con NaOH se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11: Biomasa pretratada con NaOH, con y sin proceso térmico en una autoclave a 121°C durante 1 h con diferentes temperaturas en la boquilla de extrusión.

IMPREGNADA CON NaOH			
CONTROL (sin autoclave, sin extrusora)	Temperatura ambiente (Sin autoclave) + Extrusora: T1: 50 °C T2: 50°C y Tb: 80 °C; 50 rpm	Temperatura ambiente (Sin autoclave) Extrusora: T1: 50 °C T2: 50°C y Tb: 130°C; 50 rpm	Temperatura ambiente (Sin autoclave) Extrusora: T1: 50 °C T2: 50°C y Tb: 180°C; 50 rpm
			
CONTROL (Autoclave, sin extrusora)	Autoclave + Extrusora: T1: 50 °C T2: 50°C y Tb: 80 °C; 50 rpm	Autoclave + Extrusora: T1: 50 °C T2: 50°C y Tb: 130 °C; 50 rpm	Autoclave + Extrusora: T1: 50 °C T2: 50°C y Tb: 180 °C; 180 rpm
			

De la Tabla 11, se puede concluir que al utilizar altas temperaturas en la boquilla de extrusión, el BCA pretratado pasa con mayor dificultad y la biomasa sale en forma de explosiones que no se dan en tiempos constantes, lo cual, no es lo

deseado debido a las diferencias en el tiempo de residencia de la biomasa. El BCA tratado con NaOH, pasó sin inconvenientes a través de la extrusora cuando se utilizó una temperatura de la boquilla de 80°C. Cuando se trabajó a una temperatura de boquilla de 130°C se observó vapor y explosiones a la salida de la extrusora. Cuando se utilizaron temperaturas de 180°C en la boquilla, las explosiones fueron mucho más fuertes y se observó mayor cantidad de vapor en la salida del BCA pretratado.

Tabla 12: Biomasa pretratada con H₂SO₄, con y con proceso térmico en autoclave a 121°C durante 1 h con diferentes temperaturas en la boquilla de extrusión.

IMPREGNADO CON H₂SO₄			
CONTROL (Autoclave, sin extrusora)	Autoclave + Extrusora: T1: 50 °C T2: 50°C y Tb: 80 °C; 50 rpm	Autoclave + Extrusora: T1: 50 °C T2: 50°C y Tb: 130 °C; 50 rpm	Autoclave + Extrusora: T1: 50 °C T2: 50°C y Tb: 180 °C; 50 rpm
			

Para el caso del proceso cuando se utiliza ácido sulfúrico como químico, con temperaturas de 80°C en la boquilla, el BCA pasa a través de la extrusora sin ningún inconveniente, pero cuando se aumenta la temperatura a 130°C, la biomasa sale muy prensada, tipo piedritas como se observa en la Tabla 12, con vapor y explosiones a la salida. Para la muestra trabajada con una temperatura de 180°C, la biomasa pasa con mayor dificultad a través de la extrusora y finalmente se quema.

Como conclusión final de las pruebas preliminares, el contenido de humedad de las muestras debe ser inferior a 70%, preferiblemente debajo de 65% para que no haya solución residual en la zona de alimentación, así mismo se puede concluir

que se deben utilizar temperaturas menores de 100°C en el cilindro y también en la boquilla de extrusión. Además, se logró apreciar que BCA pretratado con ácido, tiene menor tamaño de partícula que el pretratamiento en el cual se utiliza NaOH, esto puede deberse a la mayor resistencia al flujo de la biomasa pretratada con ácido, ya que a mayores temperaturas hay mayores inconvenientes operacionales que cuando se trabaja con NaOH.

2.3.2.2. Efecto del pretratamiento termoquímico con ácido sulfúrico diluido (baja severidad) combinado con el pretratamiento llevado a cabo en una extrusora: *Compounder* + boquilla de extrusión (CB-B). Variación de la velocidad del tornillo y temperatura de la boquilla: Se decidió realizar un diseño experimental 2^2 , con puntos centrales y puntos estrella para hacer un barrido completo del rango de operación de las variables independientes la temperatura de la boquilla y la velocidad del motor. El rango que había utilizado el Dr. Karunanithy en sus estudios llegaba hasta 230°C, sin embargo, en los resultados obtenidos preliminarmente con el pretratamiento BCA impregnado con ácido sulfúrico + Autoclave + Extrusión (IS+A+CB-B), la operabilidad del equipo de extrusión a altas temperaturas era difícil debido a las explosiones ocasionadas por las altas temperaturas utilizadas. Sin embargo, a pesar que la operabilidad es más complicada con el aumento de la temperatura, el BCA pretratado tiene un tamaño de partícula menor. Por estas razones se decidió estudiar el efecto en la hidrólisis enzimática de trabajar hasta altas temperaturas de la boquilla de extrusión.

Los niveles operacionales trabajados se muestran en la metodología experimental, el rango de velocidad del tornillo trabajado fue desde 60 a 150 rpm y el rango de temperatura de boquilla fue desde 98°C hasta 180°C (T1 y T2 se mantuvieron constantes a 50°C)

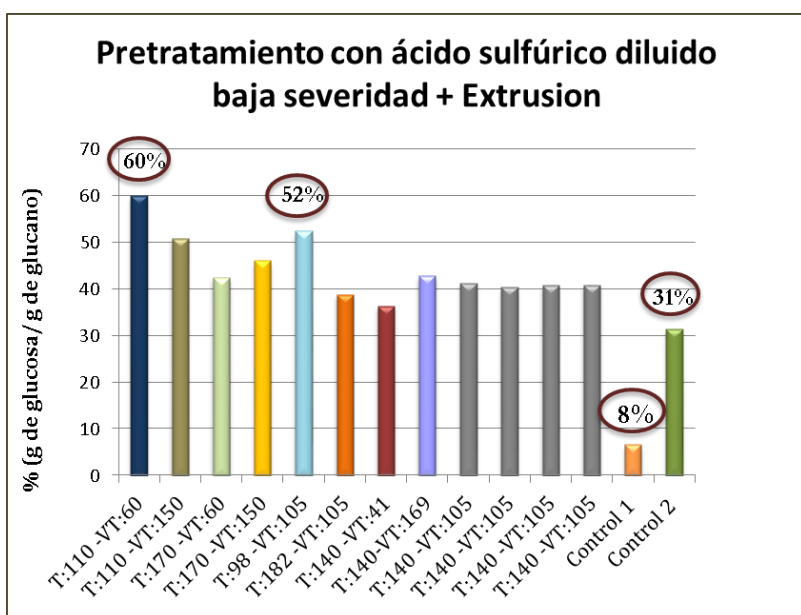
En el proceso de extrusión el BCA llevado a cabo en la configuración de equipo CB-B, el BCA previamente tratado termoquímicamente se alimenta al equipo CB-B, donde a su salida es prensado por el tornillo sin fin contra la boquilla de

extrusión, la cual tiene una reducción de diámetro de 2 cm a 0,8 cm, además la biomasa debe recorrer una distancia de 4 cm por la sección más pequeña en este tramo. A medida que se alimenta más material a la extrusora las fuerzas de compresión van aumentando hasta que logran vencer la resistencia debida a las reducciones de diámetro y finalmente sale a través de la boquilla.

Los resultados obtenidos en la hidrólisis enzimática se muestran en la Gráfica 8, donde se puede observar que el máximo rendimiento se obtiene para las condiciones de Tb: 110°C y 60 rpm, el segundo mejor resultado fue para el punto estrella con Tb: 98°C y 105 rpm. Los controles de pretratamiento termoquímico resultan en 31% de rendimiento, demostrando una vez más que la combinación de pretratamiento aumenta el rendimiento de la hidrólisis. El control 1, es el BCA en su estado natural sin ningún tipo de pretratamiento.

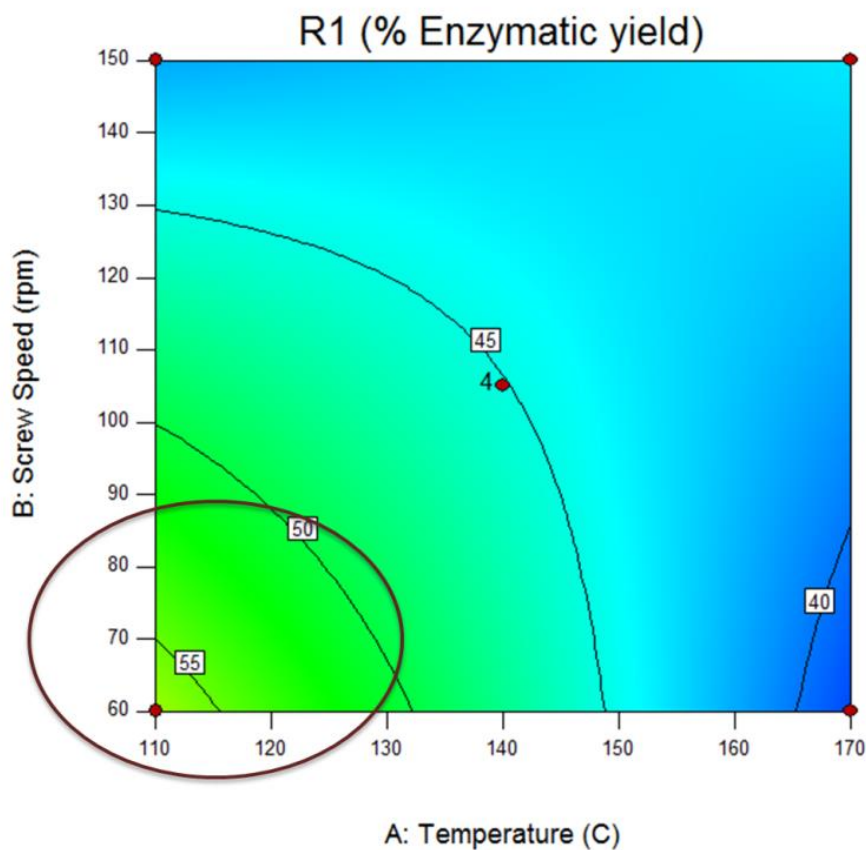
Los puntos centrales proveen una estimación del error experimental, representados por las barras grises. Se puede observar que el rendimiento en promedio es de 40% de conversión de glucano.

Gráfica 8: Efecto del pretratamiento con ácido sulfúrico diluido combinado con extrusión. Efecto de la velocidad del tornillo y de la temperatura de la boquilla.



Para observar de mejor manera la influencia de las variables utilizadas, se realizó el análisis por medio de la metodología de superficie de respuesta, en donde se puede confirmar que es mejor trabajar a bajas temperaturas de boquilla y bajas velocidades. A menor velocidad, mayor es el tiempo de contacto de la biomasa con la extrusora, lo que permite incrementar los esfuerzos de cizallamiento sobre la biomasa. Se cree que el efecto sobre la fibra es principalmente de desfibrilación interna debido a que no hay elementos especiales de corte, es decir, la disminución de tamaño de partícula observada se debe a las fuerzas de compresión de la biomasa, que rompen la estructura interna de la fibra.

Gráfica 9: Metodología de superficie de respuesta de pretratamiento termoquímico + extrusión CB-B.



A pesar que los rendimientos obtenidos son acordes con lo observado en las pruebas preliminares, no se obtienen altos rendimientos en el proceso combinado, se cree que esto se debe a las altas fuerzas de compresión que causan un significativo efecto positivo de molienda del material, sin embargo, estas mismas fuerzas de compresión ocluyen los poros principalmente a alta temperatura, ya que a medida que aumenta la temperatura, aumenta la consistencia dura-compacta del material pretratado obtenido, resultando más difícil para las enzimas acceder a los sitios activos de la biomasa prensada.

2.3.2.3. Efecto del pretratamiento termoquímico con ácido sulfúrico diluido baja severidad, combinado con el pretratamiento mecánico llevado a cabo en un *compounder* con diferentes elementos de corte.

En esta sección, el objetivo principal fue determinar el efecto de utilizar diferentes configuraciones de equipo para el pretratamiento mecánico en la biomasa previamente tratada con el pretratamiento de ácido sulfúrico diluido de baja severidad.

Se utilizaron seis tipos de configuración del *compounder*, con las cuales se comparó la relación de compresión de los tornillos, el biselado del cilindro, la longitud del cilindro, el efecto de la boquilla de extrusión y la utilización del tornillo sin fin con una o dos zonas de cizallamiento, así como también fue posible evaluar el efecto de la temperatura del cilindro y la velocidad del tornillo.

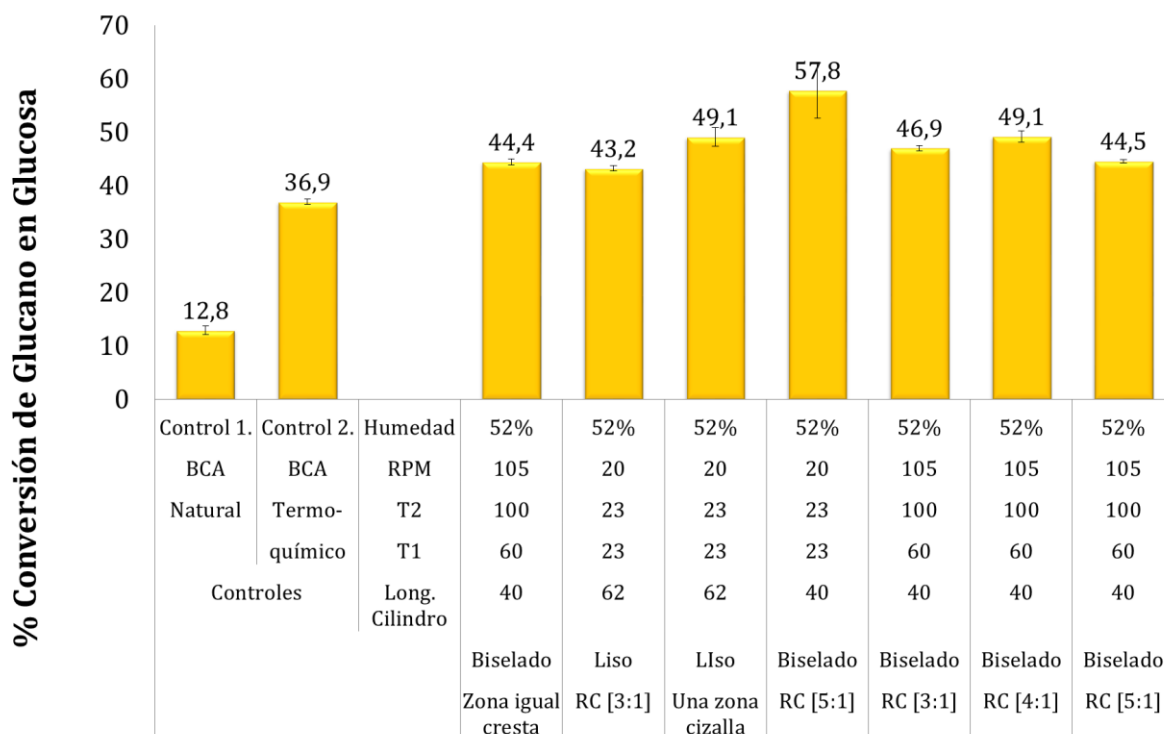
- a) Efecto de la superficie interna del cilindro, relación longitud/diámetro del sistema, relación de compresión* y tornillo de cuatro últimas crestas con igual profundidad.

En la

* La relación de compresión del tornillo es la relación entre la profundidad de la cresta de la sección de alimentación y la profundidad de la cresta a la salida del *compounder*.

Gráfica 10, se puede comparar el efecto que tiene sobre la hidrólisis enzimática utilizar un tornillo con diferentes relaciones de compresión 3:1, 4:1 y 5:1. Así mismo, se puede comparar el efecto que tiene sobre la hidrólisis utilizar un cilindro biselado o utilizar un cilindro liso, así como la longitud del cilindro.

Gráfica 10: Efecto de la superficie interna del cilindro, relación de compresión y tornillo de cuatro últimas crestas con igual profundidad en la hidrólisis enzimática de la biomasa pretratada.

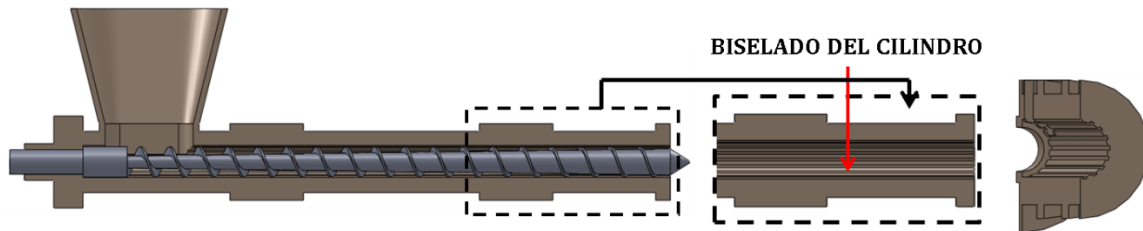


Se utilizaron las mismas temperaturas para la comparación del efecto de la variación en la relación de compresión de los tornillos (T1: 60°C, T2: 60°C, rpm: 105), la configuración de equipo utilizada es la mostrada la Figura 30.

No se observa un efecto significativo en la variación de la relación de compresión estudiada ya que no hay un incremento apreciable en los rendimientos en la hidrólisis enzimática. La biomasa obtenida después del proceso se ve reducida en

tamaño de las fibras, pero su consistencia no cambia, manteniendo la misma humedad.

Figura 30: Configuración CB-RC: Cilindro Biselado 40 cm -Tornillo RC 3:1, 4:1, 5:1 - Sin Boquilla.



Adicionalmente, cuando se compara el rendimiento con el obtenido cuando se utiliza un tornillo en el que las cuatro crestas finales tienen igual profundidad, a la misma temperatura no hay variación con un rendimiento de 44,4% de conversión de glucano, lo que es prácticamente igual al obtenido con la mayor relación de compresión 5:1.

De la

Gráfica 10, también se puede concluir acerca del efecto de la utilización de un sistema en el que la relación longitud/diámetro cambia a 30/1, con una longitud de 60 cm del tornillo, este sistema cuenta con una superficie interna lisa (No se contaba con un sistema de la misma longitud ranurado).

El rendimiento obtenido para el sistema mostrado en la

Figura 31 es de 43.2%, amplia diferencia comparándolo con el rendimiento obtenido para la misma temperatura utilizada en la configuración CB-RC (Figura 30).

No se observa un efecto significativo en la variación de la relación de compresión estudiada ya que no hay un incremento apreciable en los rendimientos en la hidrólisis enzimática. La biomasa obtenida después del proceso se ve reducida en

tamaño de las fibras, pero su consistencia no cambia, manteniendo la misma humedad.

Figura 30) que es de 57,8%, incluso, cuando se utilizó una zona de cizallamiento en el tornillo para el mismo cilindro liso (

Figura 32), el rendimiento solo puede aumentar a 49,1%.

De esta manera se puede concluir que es muy importante para el proceso de pretratamiento mecánico que el sistema cuente con una superficie interna ranurada, ya que esta configuración permite que haya un mejor efecto de molienda sobre el material.

Figura 31: CL-RC: Cilindro Liso 60 cm - Tornillo RC 3:1 - Sin Boquilla.

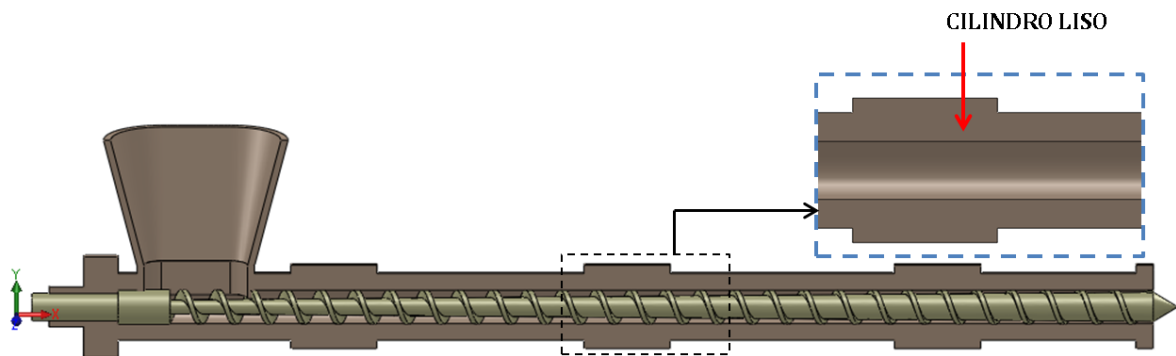
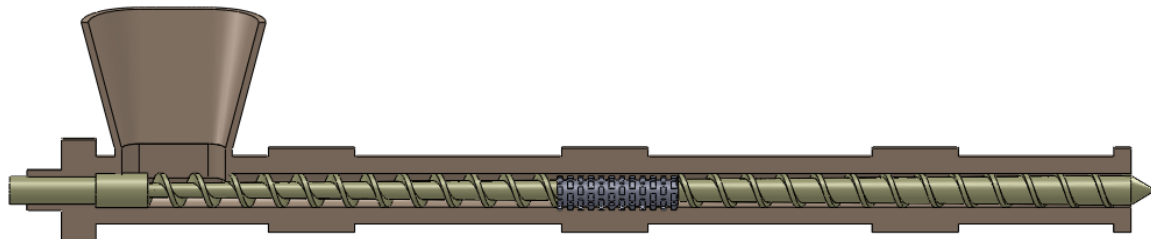


Figura 32: Configuración CL-1C: Cilindro Liso 60 cm - Tornillo 1 zona de cizalla - Sin Boquilla.



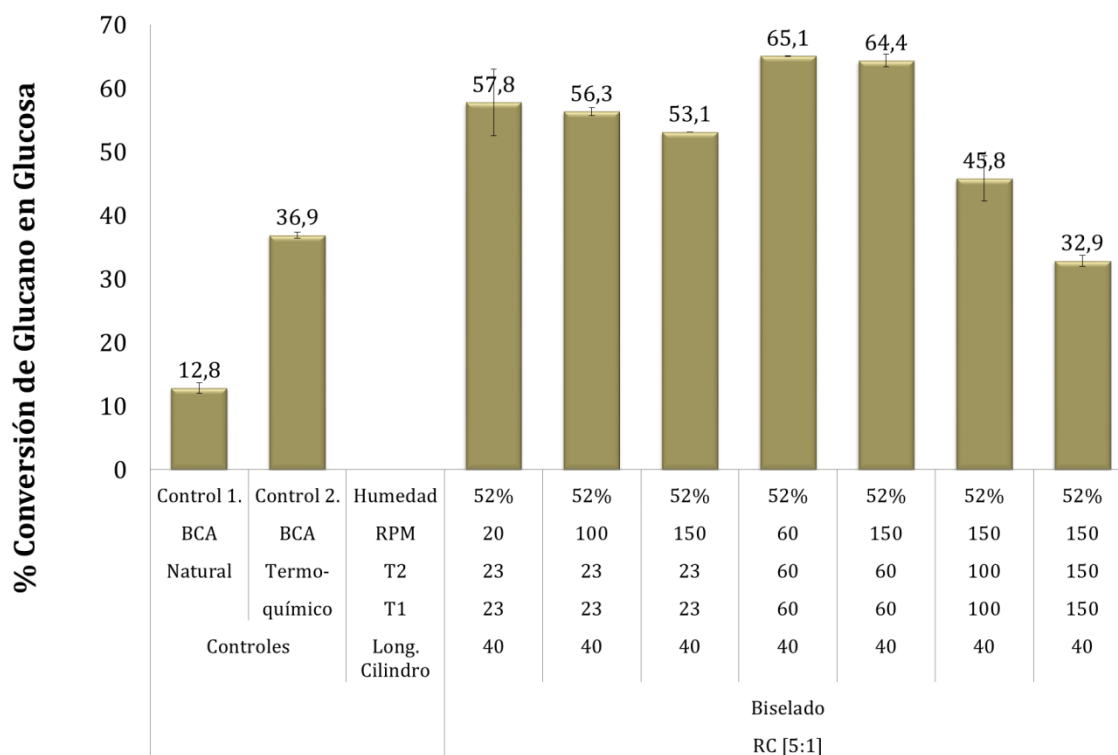
Para la misma configuración (CB-RC 5:1) la temperatura ambiente y bajas rpm, mejora de manera importante el rendimiento obtenido, 57.8% versus 44, 5% para temperaturas de barril y velocidades más altas. La relación L/D no es importante si no se cuenta con una superficie interna del cilindro biselada, así mismo, la

variación de la relación de compresión no evidenció cambios significativos en el rendimiento obtenido, es más importante la temperatura de cilindro trabajada.

b) Comparación del efecto de la temperatura del cilindro y la velocidad del tornillo sin fin en la configuración CB-RC 5:1

Cuando se utiliza la configuración CB-RC, el mejor rendimiento se obtiene cuando la temperatura del cilindro T1 y T2 es 60°C, a temperatura ambiente, el rendimiento decrece aproximadamente en 10%, pero cuando se aumenta la temperatura de 60°C a 100°C, el rendimiento decrece en un 20% y cuando se aumenta de 100°C a 150°C, el rendimiento es 13% menos.

Gráfica 11: Efecto de la temperatura del cilindro y la velocidad del tornillo



De esta manera se puede concluir que altas temperaturas son desfavorables para el rendimiento del proceso, debido a que el suministro de calor es a presión atmosférica mediante resistencias eléctricas, haciendo que la transferencia de calor no sea uniforme y ocasionando la combustión del material más próximo a la

resistencia. Además de dificultar el proceso de pretratamiento hace que la biomasa se quemé en estas zonas.

Así mismo se puede concluir que se observa un leve efecto positivo con respecto a la velocidad del tornillo trabajada, donde el mejor rendimiento se obtiene para una velocidad del tornillo de 60 rpm con 57,8% y para 150 rpm se obtuvo 53,1% cuando se trabajó con temperatura ambiente (23°C), cuando se trabajó con 60°C, la velocidad del tornillo no influyó de manera importante en los resultados obtenidos, 65,1 % para 60 rpm y 64,4 % para 150 rpm, con lo que se puede concluir que representa un mayor efecto en el rendimiento en la hidrólisis enzimática la temperatura de operación del sistema que la velocidad del tornillo trabajada para la configuración CB-RC 5:1.

c) Efecto de zonas de cizallamiento del BCA CB-1C y CB-2C.

Dentro de los tornillos disponibles en la Universidad de Dakota del Sur, había particularmente dos tornillos, uno con una zona de cizallamiento y otro con dos zonas de cizallamiento, comúnmente llamadas en procesos de extrusión de plástico y alimentos como zonas de mezclado. De forma esquemática se pueden observar las configuraciones trabajadas: CB-1C en la Figura 33 y CB-2C en la Figura 34.

Figura 33: Configuración CB-1C: Cilindro biselado 40 cm -Tornillo 1 zona de cizalla- Sin Boquilla.

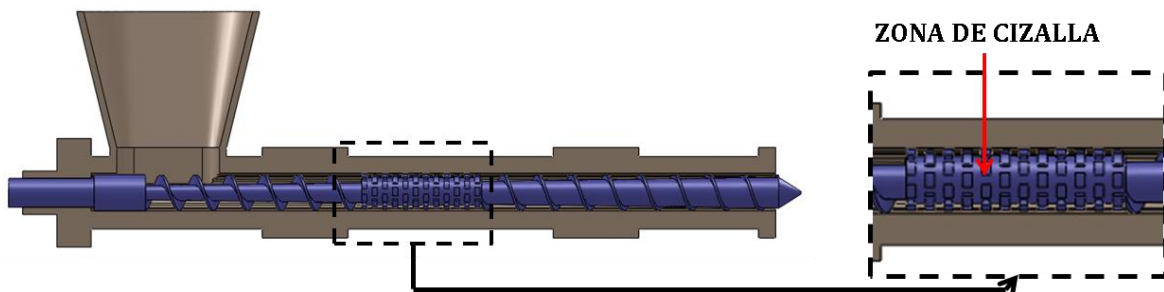
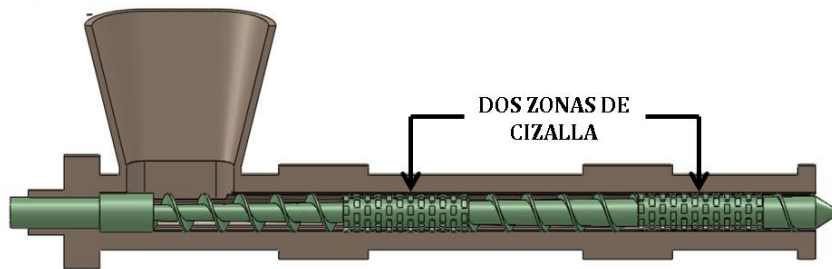


Figura 34: Configuración CB-2C: Cilindro biselado 40 cm -Tornillo dos zonas de cizalla- Sin Boquilla



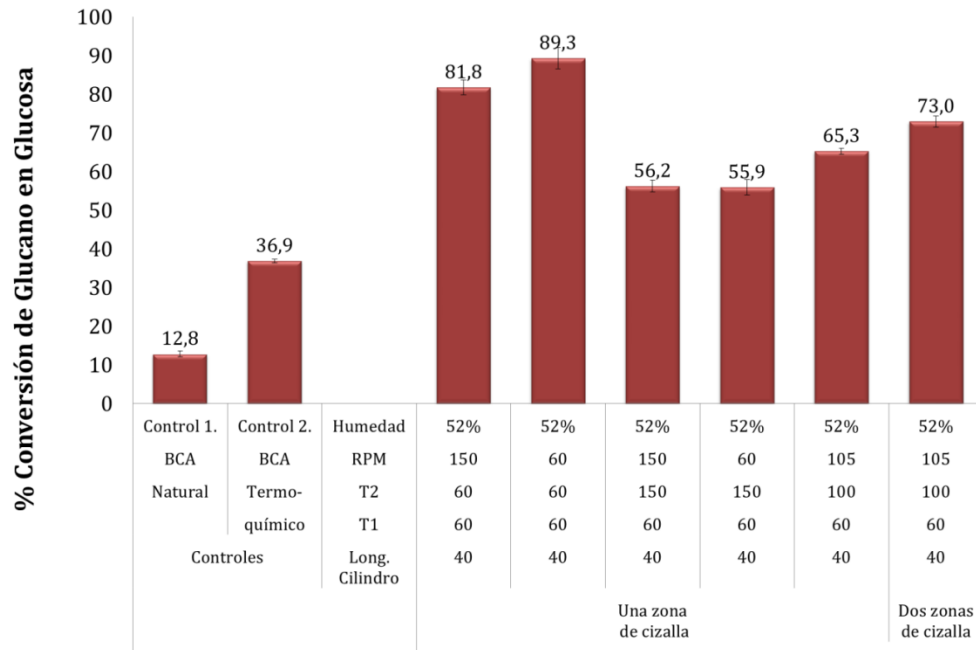
La zona de cizalla en el tornillo real, se puede apreciar en la fotografía mostrada como

Figura 35.

Figura 35: Zona de cizallamiento en el tornillo real utilizado.



Gráfica 12: Conversión de glucano en hidrólisis enzimática para la biomasa pretratada termoquímicamente y con pretratamiento mecánico con una y dos zonas de cizallamiento.



En la experimentación realizada con los tornillos con zonas de cizallamiento, se puede observar que hay un incremento en los rendimientos de glucano a glucosa cuando se utilizan temperaturas del cilindro de 60°C y velocidad del tornillo de 60 rpm, al igual que cuando se utilizó la configuración CB-RC, con la diferencia que utilizando la configuración con una sola zona de cizallamiento se lograron rendimientos de 89,3% y rendimiento de 81,8% para una velocidad de 150 rpm. Cuando se utilizaron temperaturas mayores los rendimientos cayeron drásticamente a 56%. En la configuración de dos zonas de cizallamiento también se observó altos rendimientos comparados con las mismas condiciones de temperatura utilizadas en la configuración con una sola zona de cizallamiento. Por lo que se puede inferir que los rendimientos podrían superar a los rendimientos obtenidos con una sola zona de cizallamiento.

2.3.3. Efecto de seis diferentes combinaciones de pretratamiento termoquímico y/o hidrotérmico combinado con los pretratamientos mecánicos llevados a cabo en un *compounder* con cuatro diferentes elementos de corte: En esta sección se estudió la influencia del pretratamiento combinado en el rendimiento en la hidrólisis enzimática realizada. La etapa de

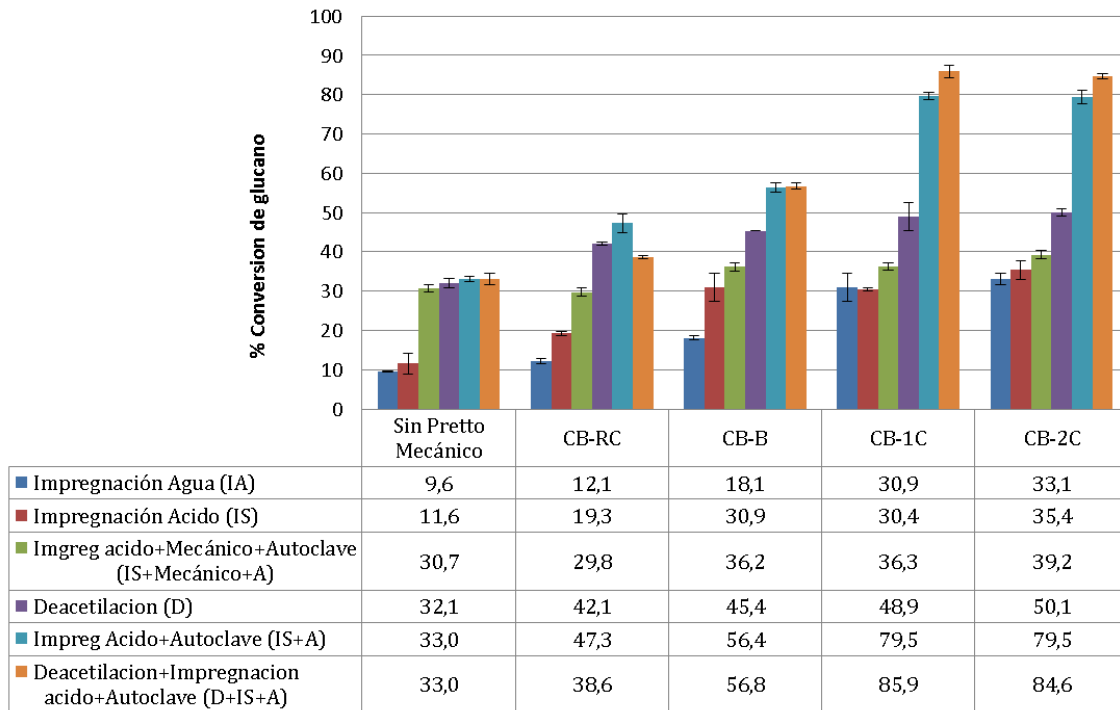
pretratamiento termoquímico se fue modificando empezando desde una pre-impregnación con agua, hasta el pretratamiento termoquímico que incluye las etapas de deacetilación + pre-impregnación con ácido + autoclave 121°C. El pretratamiento mecánico se llevó a cabo en el compounder con cuatro configuraciones diferentes utilizando la mejor temperatura encontrada en la etapa anterior, la cual es T1= 60°C, T2=60°C, Tb=90°C (Configuración CB-B) y 60 rpm para todas las configuraciones. Las configuraciones utilizadas fueron la CB-RC, con relación de compresión 3:1, esta relación de compresión no evidenció los mejores rendimientos anteriormente, pero debido a que las demás configuraciones tenían un tornillo de esta misma relación de compresión, se consideró que se podría realizar la comparación de mejor manera.

Así mismo, se estudió el efecto de realizar el pretratamiento térmico después del proceso mecánico, ya que era necesario confirmar cual sería la mejor configuración de proceso para el posterior diseño del equipo de pretratamiento.

En la

Gráfica 13, se hace la aclaración de que la primera serie de columnas no cuenta con pretratamiento mecánico (Sin pretto. mecánico), representa el resultado de la hidrólisis enzimática realizado a cada uno de las combinaciones de pretratamiento termoquímico o hidrotérmico.

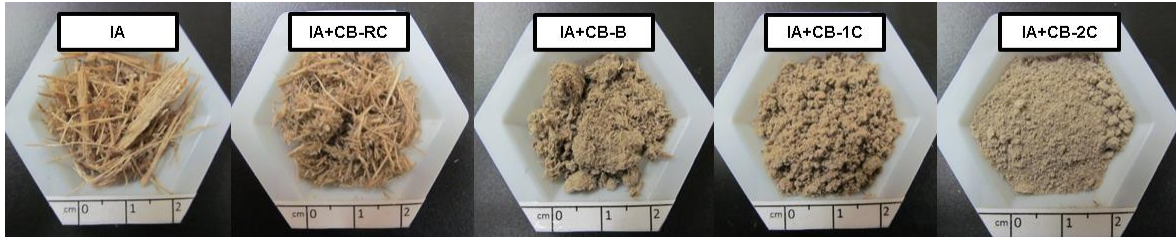
Gráfica 13: Efecto en la hidrólisis enzimática de diferentes combinaciones de pretratamiento termoquímico y mecánico.



Las barras azules en la Gráfica 13, representan el pretratamiento termoquímico por medio de la pre-impregnación del BCA con agua a 50°C durante tres horas (IA). Se puede observar que para la muestra a la que no se le realizó pretratamiento mecánico el rendimiento en la hidrólisis es sólo de 9,6%, a medida que van aumentando los esfuerzos de cizallamiento mediante las diferentes configuraciones de pretratamiento mecánico, el rendimiento va aumentando.

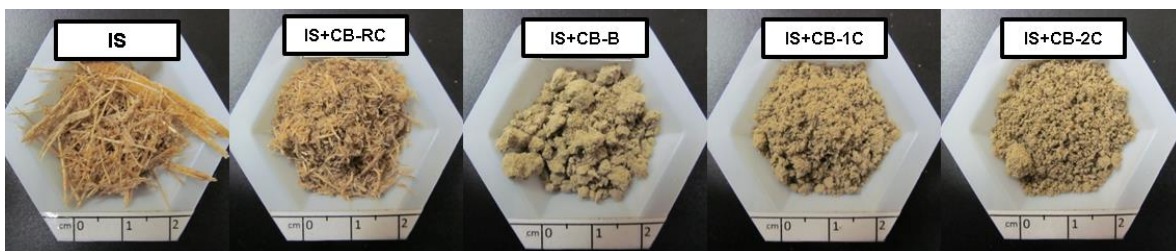
La combinación IA+CB-RC, el rendimiento aumenta aprox. un 2,5%. Para la combinación en la cual se utiliza la boquilla de extrusión IA+CB-B, el rendimiento aumenta a 18,1%, y cuando se utilizan las zonas de cizallamiento CB-1C y CB-2C, el rendimiento es alrededor del 30%. Lo cual, permite concluir que el proceso utilizando este tipo de pre-impregnación sin ácido, no es viable, debido a que a pesar de que se utilicen altos esfuerzos de cizallamiento y haya una reducción de tamaño considerable (como se observa en la Figura 36), no es suficiente para aumentar la accesibilidad enzimática de las enzimas en el proceso de hidrólisis.

Figura 36: BCA con pretratamiento termoquímico mediante pre-impregnación con agua combinado con 4 diferentes mecanismos de pretratamiento mecánico.



Las barras de color rojo en la Gráfica 13: Efecto en la hidrólisis enzimática de diferentes combinaciones de pretratamiento termoquímico y mecánico., representan el proceso en el que se realiza la pre-impregnación con ácido sulfúrico diluido (IS), comparándolos con el proceso de pre-impregnación con agua. Los rendimientos aumentan principalmente cuando se combina con los esfuerzos de cizallamiento que brindan las configuraciones de CB-RC y CB-B, 19,3% y 30,9% respectivamente, y con respecto a las configuraciones en las cuales se utilizan las zonas de cizallamiento el rendimiento es muy similar al obtenido con la pre-impregnación en la que solo se utiliza agua. Se puede concluir que incluso si hay ácido sulfúrico presente en la etapa de pre-impregnación, no es suficiente la temperatura utilizada para la obtención de altos rendimientos, así sean utilizadas altas fuerzas de cizallamiento.

Figura 37: BCA con pretratamiento termoquímico mediante pre-impregnación con ácido sulfúrico combinado con 4 diferentes mecanismos de pretratamiento mecánico.



Las barras de color verde en la

Gráfica 13, representan los rendimientos obtenidos para el BCA pretratado con un proceso inverso de pretratamiento, donde primero se realiza la etapa de pre-impregnación, seguidamente se realiza la etapa de pretratamiento mecánico por medio de las configuraciones seleccionadas y después se realiza el pretratamiento térmico por medio de una autoclave. Estas pruebas se llevaron a cabo con el objetivo de comprobar cuál era la ruta más favorable para el proceso, ya que un proceso termoquímico posterior a la molienda, podría causar una apertura de los poros que aumentaría la accesibilidad enzimática de la biomasa y por ende mejorarían los rendimientos en la hidrólisis, lo cual no fue así, ya que se comportó de manera muy similar al pretratamiento (IS + Pretratamiento mecánico), los rendimientos aumentaron aproximadamente en un 5 %, solo para la configuración de pretratamiento CB-RC, se observa un incremento del rendimiento a 29,8%, pero este se debe únicamente al efecto del pretratamiento térmico del material, ya que es muy similar al rendimiento obtenido para cuando se utiliza el pretratamiento térmico sin pretratamiento mecánico 30.7% (IS+A), .

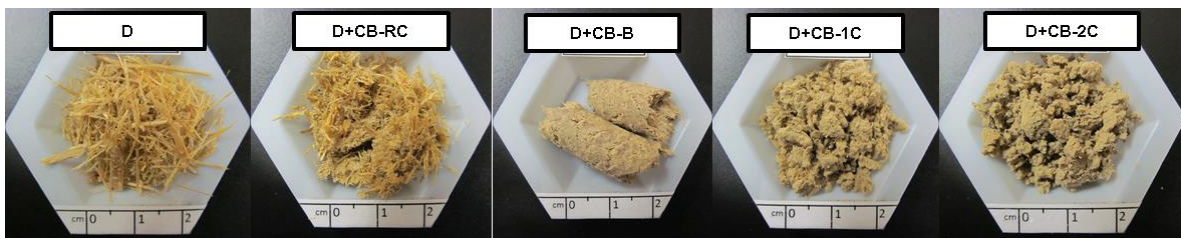
Figura 38.

Figura 38: BCA impregnado con ácido realizando primero el pretratamiento mecánico y seguidamente el pretratamiento térmico mediante autoclave.



A diferencia del proceso en el cual se utiliza como pretratamiento termoquímico solo la etapa de deacetilación, los rendimientos obtenidos son mejores, comparados con el proceso donde se utiliza la pre-impregnación con ácido. Esto se debe a que en el proceso de deacetilación se utiliza NaOH, el cual solubiliza componentes de la biomasa a bajas temperaturas, principalmente grupos acetilos y lignina lo cual debilita la estructura de las fibras, haciendo más asequible la biomasa a las enzimas hidrolíticas.

Figura 39: BCA con pretratamiento termoquímico de deacetilación combinado con 4 diferentes mecanismos de pretratamiento mecánico.



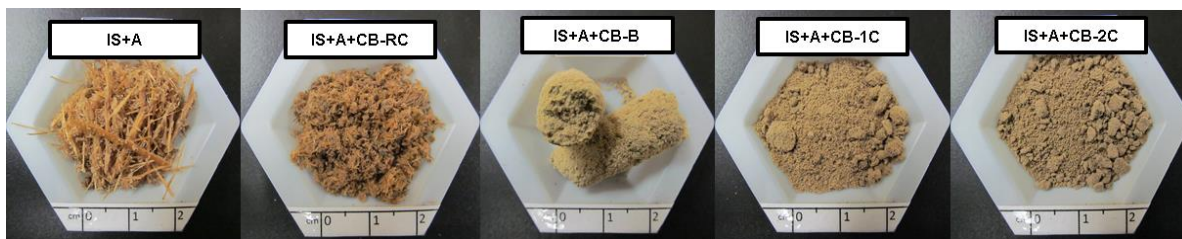
En el BCA que es pretratado sólo con el proceso de deacetilación, el rendimiento es del 32%, el cual va aumentando a medida que las fuerzas de cizallamiento van incrementando, siendo de 42% cuando se combina el proceso de D+CB-RC, de 45,4% con el proceso D+CB-B, de 48,9% con el proceso D+CB-1C y de 50,1% con el proceso D+CB-2C. Sin embargo, no se alcanzan a obtener altos rendimientos en la hidrólisis enzimática utilizando solamente el proceso de deacetilación del BCA,

Figura 39.

En la

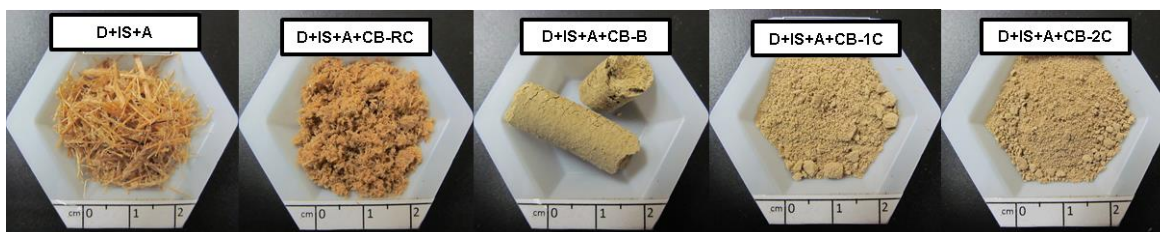
Gráfica 13, las barras de color celeste representan el proceso llevado a cabo cuando se realiza la combinación de pre-impregnación con ácido + proceso térmico por medio de autoclave a 121°C durante 1 h como proceso termoquímico (IS+A), proceso que ha sido utilizado en las secciones anteriores 2.3.2.2 y 2.3.2.3. Este proceso se combina con cada uno de los cuatro mecanismos de pretratamiento mecánico. El rendimiento del proceso termoquímico IS+A es sólo del 33%, cuando se combina con el pretratamiento mecánico mediante el mecanismo CB-RC, el rendimiento incrementa a 47,3%, cuando se combina con el proceso de extrusión CB-B aumenta a 56,4% y cuando se utilizan altas fuerzas de cizallamiento por medio de CB-1C y CB-2C, los rendimientos aumentan a 79,5%, Figura 40.

Figura 40: BCA con pretratamiento termoquímico de pre-impregnación con ácido + condiciones de autoclave por 1 h combinado con 4 diferentes mecanismos de pretratamiento mecánico.



Las barras de color naranja, donde se utiliza como pretratamiento termoquímico la combinación de acetilación + pre-impregnación con ácido + proceso térmico mediante autoclave a 121°C durante 1 h, obtiene los mejores rendimientos de todas las combinaciones estudiadas cuando se combina con altas fuerzas de cizallamiento, alcanzando un rendimiento de 85,9% para una zona sola de cizalla y 84,6% para dos zonas de cizalla, Figura 41. Particularmente, la muestra que se combinó con el proceso mecánico CB-RC tiene menores rendimientos a los obtenidos con los procesos separados IS+A y D, sin justificación aparente.

Figura 41: BCA con pretratamiento termoquímico de deacetilación + preimpregnación con ácido + condiciones de autoclave por 1 h combinado con 4 diferentes mecanismos de pretratamiento mecánico.



De esta manera se puede concluir que hay dos mecanismos con los cuales se logran obtener altos rendimientos de conversión de glucano en la hidrólisis enzimática, el CB-1C y CB-2C, para los cuales los rendimientos obtenidos son prácticamente iguales, aproximadamente el 85%. Esto puede deberse a que la mayoría de los esfuerzos son realizados en la primera zona de cizallamiento y como la morfología de las dos zonas de cizallamiento es igual, el BCA pasa a través de la segunda zona de cizallamiento sin modificaciones adicionales a la fibra. Es posible, que al utilizar una segunda zona de cizallamiento que brinde esfuerzos adicionales de cizallamiento, pueda ayudar a aumentar aún más los rendimientos obtenidos.

2.4. CONCLUSIONES DEL CAPITULO

- Según el estudio desarrollado se concluye que el mecanismo de pretratamiento mecánico a utilizar para el diseño del reactor de pretratamiento termomecánico es la configuración CB-1C, ya que con esta configuración fueron obtenidos rendimientos de 80% de glucosa cuando se combina con el pretratamiento ácido sulfúrico diluido a baja severidad endiscontinuo.
- b) La mejor secuencia de configuración de pretratamiento es realizar primero el pretratamiento termoquímico y seguidamente el pretratamiento mecánico.

- La utilización de una etapa de deacetilación previa al pretratamiento combinado (termoquímico + mecánico) aumenta el rendimiento de glucosa en un 5% para el mecanismo de pretratamiento seleccionado.
- No se encontraron diferencias considerables en el rendimiento al utilizar dos zonas de cizallamiento del material. Se cree que esto es debido a que las dos zonas de cizallamiento presentan la misma geometría.

3. DISEÑO DE LA UNIDAD DE OPERACIÓN DE PRETRATAMIENTO COMBINADO EN UNA SOLA ETAPA EN CONTINUO.

3.1. EQUIPOS UTILIZADOS EN LA ETAPA DE PRETRATAMIENTO DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA: UNA REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.

La mayoría de las tecnologías de pretratamiento reportadas en la literatura emplean sistemas de pretratamiento a escala de laboratorio. A pesar de que existen reactores a escala piloto y escala de producción para algunas tecnologías de pretratamiento, tales como explosión de vapor, extrusión y percolación, la aplicación de reactores de pretratamiento a gran escala en apoyo de la producción de etanol celulósico es todavía muy limitada¹¹².

Los reactores discontinuos se utilizan más comúnmente en el pretratamiento a escala de laboratorio para investigar la eficacia del pretratamiento de una amplia variedad de materias primas, química del pretratamiento, temperaturas, tiempos de residencia, tamaños de partícula y métodos de pre-impregnación. Diversos reactores por lotes de pretratamiento se han empleado en diferentes procesos de pretratamiento incluyendo reactores sellados de vidrio, reactores de tubos metálicos, reactores de mezcla, reactores Zipperclave, reactores de microondas, reactores de vapor. Muchas tecnologías de pretratamiento, tales como pretratamiento con ácido diluido, pretratamiento hidrotérmico, explosión de vapor y expansión de fibra de amoníaco (AFEX), se han estudiado con reactores discontinuos¹¹³.

Las características típicas de los reactores discontinuos a escala de laboratorio varían de manipular más de 1,5 mg de biomasa en reactores de vidrio a 2000 g de biomasa en reactores de explosión de vapor. Algunos reactores, tales como

¹¹² YANG, Bin; TUCKER, Melvin. Laboratory Pretreatment Systems to Understand Biomass Deconstruction. En: Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals. Primera edición, Wiley, 2013, p. 490. pp. 538.

¹¹³ *Ibíd.*, p. 491

reactores de explosión de vapor, son adecuados para el pretratamiento a cargas altas de sólidos (> 20% p / p de sólidos insolubles). Para otros reactores, tales como reactores de Parr, la carga de sólidos también depende del mecanismo de pretratamiento y del mezclado. Alto contenido de sólidos (> 40% p/p sólidos insolubles) en biomasa han sido empleados en reactores Parr en el proceso de AFEX, las capacidades de mezclado de los reactores Parr agitados limita la carga de sólidos en los procesos de pretratamiento acuoso tal como en el caso del pretratamiento con ácido diluido. Estos reactores demostraron un rendimiento consistente a temperaturas y presiones elevadas cuando los reactores están contruidos de diversos materiales que son compatibles con la tecnología de pretratamiento. Los reactores de Parr se han utilizado para el pretratamiento de una amplia variedad de materias primas de biomasa con diferentes tipos de pretratamiento¹¹⁴.

Se han desarrollado pocos sistemas de pretratamiento continuo a escala laboratorio que proporcionen información valiosa sobre las cinéticas de deconstrucción que no son posibles utilizando reactores discontinuos. Los sistemas de pretratamiento en discontinuo a menudo satisfacen las necesidades de la investigación académica sobre mecanismos fundamentales, mientras que el desarrollo de sistemas continuos es más costoso y difícil.

Richard Elander, gerente de Plataforma de Conversión Bioquímica e Ingeniero Principal del NREL, en su capítulo de libro “Sistemas de pretratamiento experimentales del laboratorio a escala piloto”¹¹⁵, recomienda tener en cuenta las siguientes consideraciones con respecto a los equipos de pretratamiento continuo de biomasa:

¹¹⁴ *Ibíd.*, p. 491.

¹¹⁵ ELANDER, Richard T. *Experimental Pretreatment Systems from Laboratory to Pilot Scale. Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*. Primera Edición, 2013.

a) Manejo de la materia prima y disminución del tamaño de partícula: Con el fin de mejorar la eficiencia del proceso de pretratamiento en discontinuo, es necesario un adecuado tamaño de partícula de la materia prima para obtener una buena transferencia de calor y masa; cuando se utiliza un sistema continuo, además de esto, las partículas de biomasa deben ser transferidas al equipo de pretratamiento utilizando varias etapas de dispositivos como tolvas y tornillos transportadores. Es importante tener en cuenta el tamaño de partícula, ya que de esto depende el dimensionamiento de la zona de alimentación. Aunque, es mucho más importante la influencia que el tamaño de partícula utilizado pueda brindar a los rendimientos del proceso.

b) Adición de químicos y agua al pretratamiento: La adición de químicos es más efectiva si son bien distribuidos en toda la biomasa, particularmente esto es cierto para pretratamientos a altas cargas de sólidos, en los cuales no se cuenta con solución acuosa que permita la homogenización de la biomasa. Una etapa de pre-impregnación puede ser usada para asegurar una buena distribución de los químicos, proceso comúnmente utilizado en la producción de papel. La pre-impregnación también puede facilitar la acción de prensado en el dispositivo de alimentación del reactor. El dispositivo de pre-impregnación puede operar hasta 80°C para permitir un transporte más completo de los productos químicos de pretratamiento al interior de las partículas de biomasa.

c) Mecanismo de alimentación a un sistema de pretratamiento presurizado: Los dispositivos de alimentación se pueden dividir en cinco categorías generales: Tolva con compuerta, válvula rotatoria, pistón compresión, tornillo de compresión y bombeo de partículas.

- Tolva de compuerta: Cuenta con dos válvulas con carga intermitente, presenta un diseño simple y no hay compresión de la biomasa, sin embargo, hay fatiga en el ciclo de presión y el flujo de alimentación no es confiable
- Válvula rotatoria: Rotatoria con aletas o bolsillos de válvula cerrados, no hay compresión de la estructura de la biomasa, se puede crear un puente de

biomasa sobre la válvula y descarga incompleta de biomasa, presiones menores de 150 psi.

- Tornillo de compresión: comprime la biomasa a través de un tornillo cónico, buena capacidad de sello a moderadas presiones, sin embargo, presenta un alto consumo de energía y desgaste abrasivo.
- Pistón-compresión: La biomasa se comprime mediante un pistón ubicado coaxialmente al tornillo, presenta buena capacidad de sello, consumo moderado de energía y desgaste abrasivo.
- Bombeo de partículas: Utiliza una combinación de compresión de baja densidad de biomasa y sellado de condensado de vapor para proporcionar un sello de presión. Este dispositivo no comprime la estructura de la biomasa, bajo consumo de energía y desgaste, sin embargo requiere un control preciso del frente de condensado, trabaja mejor a bajas densidades de biomasa y bajo contenido de sólidos.

d) Rendimiento del reactor de pretratamiento y control del tiempo de residencia: el tiempo de residencia es un parámetro clave de la eficacia del pretratamiento. Idealmente, todas las partículas de biomasa deben experimentar el mismo tiempo de residencia y perfil de temperatura. En la práctica, habrá alguna desviación del comportamiento de flujo ideal, de modo que se desea minimizar cualquier distribución de tiempo de residencia. Hay dos tipos de reactores utilizados a escala piloto: horizontal y vertical.

Un reactor horizontal, inclinado o serie de tubos con un transportador de tornillo es un diseño común. En la configuración vertical la velocidad a la que se retira un elemento volumétrico de biomasa pretratada del reactor, debe coincidir con la velocidad a la que un elemento volumétrico del mismo tamaño ingresa. En general, una disposición de reactor vertical es un diseño más simple y menos costoso que el reactor horizontal con un transportador de tornillo, pero no ofrece un control de tiempo de residencia tan preciso.

e) Dispositivos de descarga:

La descarga eficaz de biomasa pretratada es esencial para el funcionamiento fiable y consistente de un sistema de reactor de pretratamiento continuo. De la misma manera que el sistema de alimentación al reactor de pretratamiento, requiere una capacidad de sellado de presión ya que el sistema de descarga debe retirar continuamente o casi continuamente la biomasa pretratada a una velocidad objetivo en un receptor de baja presión o presión atmosférica. Como dispositivos de descarga se encuentran: válvula de bola, especialmente usada en los sistemas de explosión de vapor, mediante orificios que pueden proveer cizallamiento explosivo, también se utilizan comúnmente sistemas de descarga que implican dos válvulas accionadas instaladas en serie y se secuencian en un movimiento alternativo.

f) Evaporador flash: Este recipiente sirve como tanque de recolección para la suspensión pretratada a medida que sale del reactor de pretratamiento continuo. También debe permitir la eliminación de vapores que se desprenden de la suspensión pretratada, ya que rápidamente se despresuriza y se enfría al salir a través de la disposición de descarga.

La mayoría de los sistemas de pretratamiento a escala piloto están diseñados para un funcionamiento continuo, ya que se espera que los sistemas de pretratamiento a escala comercial empleen típicamente reactores continuos. Tales sistemas se vuelven particularmente difíciles de diseñar y operar eficazmente con cargas de sólidos altas (por encima del 15% de sólidos insolubles), ya que las consideraciones de transferencia de calor y de masa y el control del tiempo de residencia a tolerancias estrechas son elementos de diseño críticos que deben ser abordados adecuadamente. Los reactores continuos a gran escala que han sido desarrollados y ampliamente utilizados en la industria de pulpa y papel han servido como base de diseño inicial para sistemas de pretratamiento de biomasa, aunque ciertos desafíos son únicos para el pretratamiento de biomasa, tales como el

control de tiempos de residencia típicamente en el orden de minutos (A diferencia de las horas en los procesos de fabricación de papel).

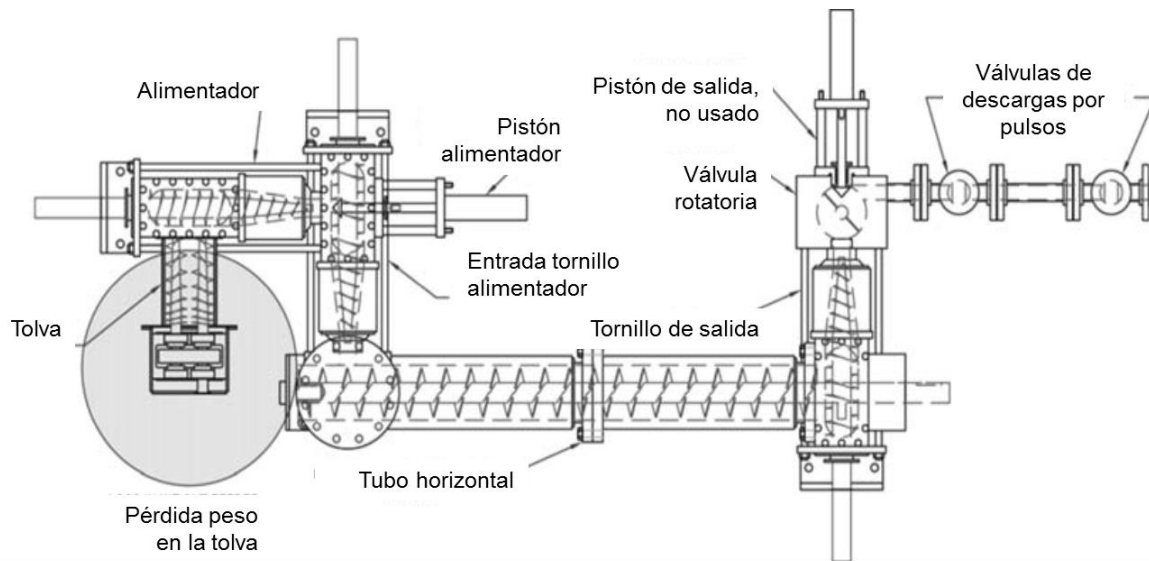
3.1.1. Reactores desarrollados a escala piloto en continuo: Existen numerosos sistemas de reactores de pretratamiento continuo a escala piloto, escala de demostración y ahora algunos a escala comercial que se han instalado o se están diseñando conjuntamente con instalaciones de biocombustibles de segunda generación. Si bien la existencia de estos sistemas suele estar indicada por los sitios web de la empresa y la prensa, generalmente se revela poco o nada del proceso de pretratamiento y menos con respecto a los detalles del diseño del reactor. Dada la naturaleza propietaria de la mayoría de estos proyectos, la información detallada sobre los sistemas de pretratamiento no está ampliamente disponible.

El laboratorio Nacional de Energía Renovable de los Estados Unidos, ha permitido a través de sus publicaciones el acceso a la información de los equipos utilizados en sus investigaciones. Richard Elander en su capítulo de libro¹¹⁶, muestra también las principales características de los siguientes equipos utilizados por el NREL a escala piloto en continuo, los cuales son resumidos a continuación:

3.1.1.1. Reactor de pretratamiento de tornillo horizontal de 200 kg biomasa seca/día

¹¹⁶ Ibíd., p. 440.

Figura 42: Reactor de pretratamiento de tornillo horizontal de 200 kg biomasa seca/día

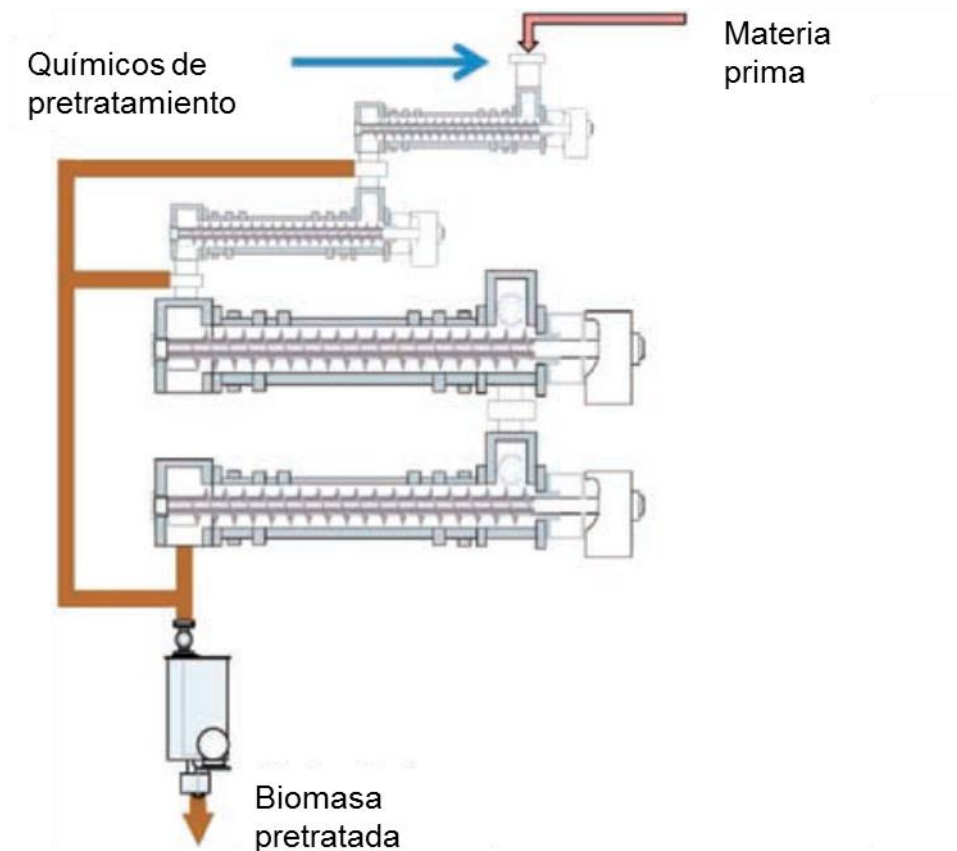


Nombre de la fuente: ELANDER, Richard T. Experimental Pretreatment Systems from Laboratory to Pilot Scale. Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals. Primera Edición, 2013.

La biomasa molida preimpregnada (que ha pasado a través de una pantalla de 0,5 pulgadas o más pequeña) con un contenido de humedad del 50% y una velocidad de alimentación prescrita a un alimentador de tornillo sinfín de prensado, se dosifica a un reactor de tornillo horizontal de cresta continuo, donde se inyecta vapor para alcanzar la temperatura deseada. Este reactor está equipado con una camisa de vapor para ayudar a reducir la inyección de vapor requerida con el fin de lograr cargas de sólidos más altas. El tiempo de residencia en el reactor se controla por la velocidad de alimentación, velocidad de descarga y velocidad de rotación del transportador de tornillo. La biomasa pretratada es descargada continuamente a través de dos válvulas de bola de paso completo alternativo y entra en un receptor flash, donde la biomasa pretratada se enfría, y los vapores instantáneos son ventilados a un condensador y luego recogidos.

3.1.1.2. Sistema de pretratamiento horizontal, largos tiempos de residencia: Consta de una serie de cuatro transportadores de tornillo horizontales. El sistema de alimentación es un dispositivo alimentador de tornillo sinfín de compresión de tornillo que comprime la biomasa preimpregnada en un tapón de obturación contra un pistón de estrangulador opuesto con una contrapresión neumática ajustable.

Figura 43: Sistema de pretratamiento horizontal.



Nombre de la fuente: ELANDER, Richard T. Experimental Pretreatment Systems from Laboratory to Pilot Scale. Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals. Primera Edición, 2013.

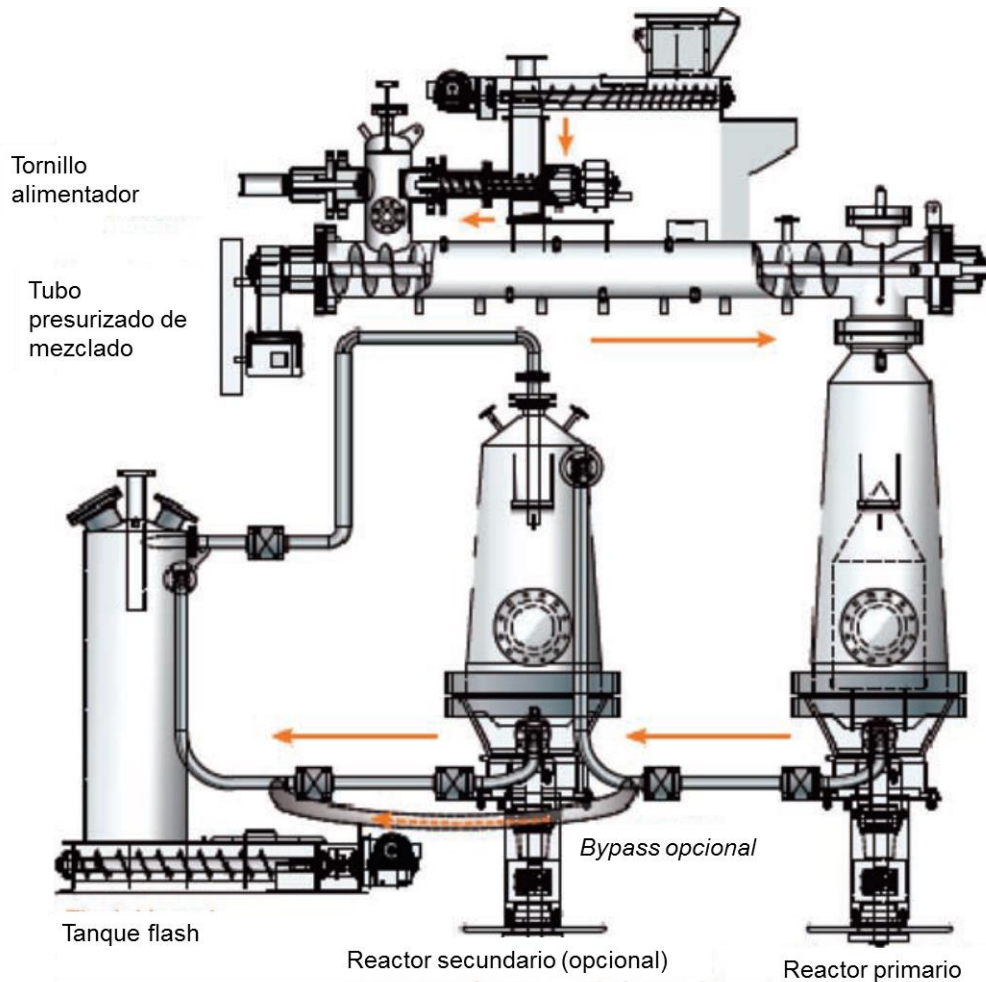
Hay una serie de diferentes opciones posibles para evitar uno o más tubos, dependiendo de la química de pretratamiento utilizada y del tiempo de residencia

deseado. Los pretratamientos ácidos corrosivos se llevan a cabo típicamente a tiempos de residencia más cortos (menos de 20 min), por lo que los dos primeros tubos más pequeños están contruidos de aleación resistente a los ácidos (Hastelloy C-2000, Haynes International, Inc., Kokomo, IN, EE.UU.)

Usando sólo el primer tubo o los dos primeros tubos en serie, los tiempos de residencia de pretratamiento ácidos pueden oscilar entre 1 y 20 min dependiendo de la velocidad de producción y de las velocidades de rotación del tornillo transportador. Los dos tubos finales más grandes están contruidos de acero inoxidable y proporcionan opciones para tiempos de residencia más largos que son más adecuados para las condiciones de vapor / agua caliente (autohidrólisis) y de preacondicionamiento álcali a condiciones suaves.

3.1.1.3. Sistema de pretratamiento orientado verticalmente: Al salir del alimentador con tapón, la biomasa está dentro de la zona de alta presión del reactor y calienta rápidamente a la temperatura de reacción deseada mediante inyección de vapor. La biomasa cae desde el tornillo de alimentación a en un tubo de pre-impregnación con un tornillo horizontal donde se añade vapor y posiblemente productos químicos adicionales y/o agua. La suspensión de biomasa sólo pasa un corto tiempo (unos pocos minutos o menos) en este tubo de pre-impregnación, donde cae por gravedad en el reactor vertical primario. Una vez que una partícula de biomasa alcanza el fondo del reactor, sale del reactor a través de una paleta de rotación de descarga y una disposición de válvula.

Figura 44: Sistema de pretratamiento orientado verticalmente.



Nombre de la fuente: ELANDER, Richard T. Experimental Pretreatment Systems from Laboratory to Pilot Scale. Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals. Primera Edición, 2013.

Alternativamente, la suspensión pretratada puede descargarse en un reactor de pretratamiento secundario a través del paso por una tubería de descarga alternativa. Este reactor secundario puede funcionar a temperaturas y presiones más bajas que el reactor primario y utiliza la diferencia de presión resultante entre el reactor primario y secundario como medio para suministrar la suspensión pretratada al reactor secundario. El propósito del reactor de pretratamiento

secundario es proporcionar una etapa secundaria de pretratamiento opcional, dirigida principalmente a la hidrólisis adicional de xilosa oligomérica generada en la primera etapa a xilosa monómera adicional en condiciones que minimizan otras reacciones de degradación del azúcar.

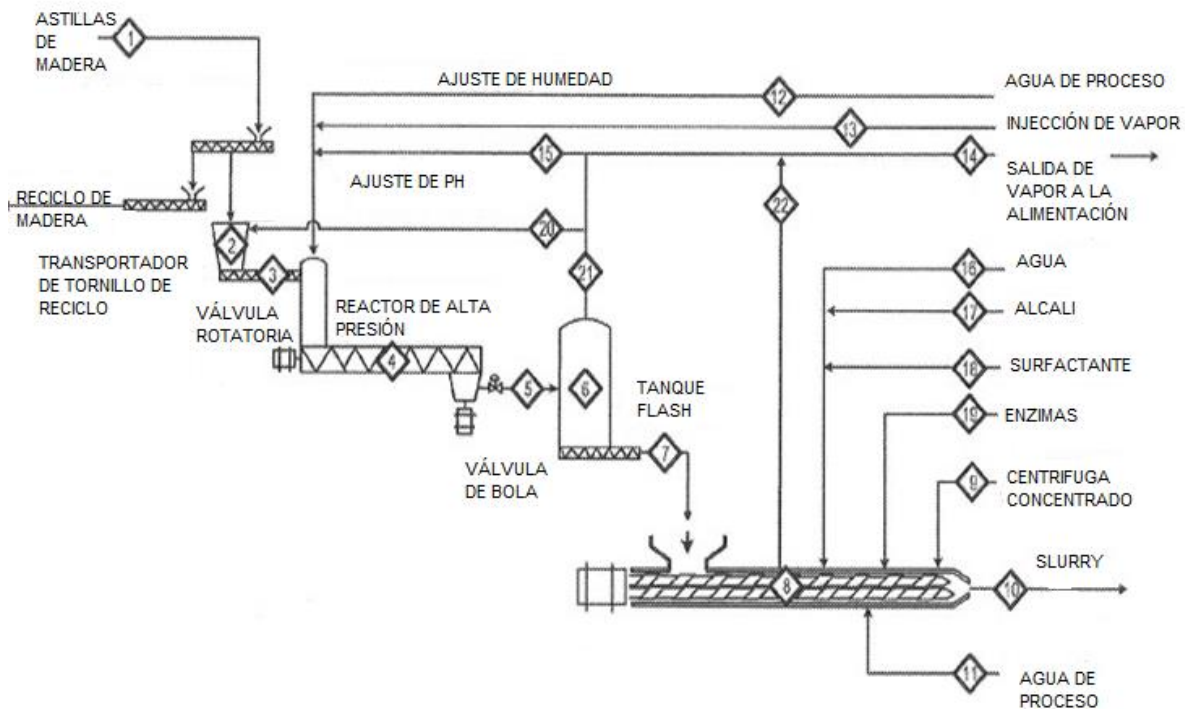
3.1.2. Patentes relacionadas con la combinación del pretratamiento termoquímico y mecánico en un solo sistema de pretratamiento: Hay diferentes métodos y equipos de pretratamiento patentados, pero sólo se han encontrado dos en los que se combina el pretratamiento termoquímico con el pretratamiento mecánico, los cuales se describirán en la sección 3.1.2.1 y 3.1.2.2.

3.1.2.1. US2011/0081689A1: Proceso de pretratamiento termomecánico de biomasa: Esta patente fue desarrollada por KL Energy Corp., actualmente Blue Sugars, patentó su tecnología donde combina pretratamiento termoquímico más pretratamiento mecánico a través de una extrusora de doble tornillo. Blue Sugars Corporation fue la primera compañía en producir etanol a partir del bagazo de caña a escala comercial, pero entró en bancarrota en 2013.

El documento US2011/0081689A1¹¹⁷ divulga un mecanismo para el pretratamiento térmico de biomasa que comprende un primer transportador de tornillo que lleva la biomasa a una tolva, posteriormente la biomasa que ingresa en la tolva es transportada por un segundo transportador de tornillo hacia un reactor térmico de alta presión.

¹¹⁷ KL ENERGY CORPORATION. Process for Thermal-Mechanical Pretreatment of Biomass. FLANEGAN, Keith C.; LITZEN, David B.; HARSTAD, Dennis A.; SCHULTZE, James D. Fecha de solicitud: 6 de Octubre de 2009. Estados Unidos, patente de aplicación. US 20110081689. 7, abril, 2011.

Figura 45: Configuración utilizada para el pretratamiento patentada por KI Energy Corp. US2011/0081689A1.



Nombre de la fuente: KL ENERGY CORPORATION. Process for Thermal-Mechanical Pretreatment of Biomass. FLANEGAN, Keith C.; LITZEN, David B.; HARSTAD, Dennis A.; SCHULTZE, James D. Fecha de solicitud: 6 de Octubre de 2009. Estados Unidos, patente de aplicación. US 20110081689. 7, abril, 2011.

El segundo transportador de tornillo es cónico (plug feeder, en inglés). En el reactor térmico de alta presión se le inyecta a la biomasa vapor sobrecalentado para recuperar el calor perdido por el ambiente. Luego de pasar por el reactor, la biomasa entra en un separador flash donde se separan las fases sólidas y líquidas de los gases, el sólido/líquido que se separa pasa un tercer transportador de tornillo doble, donde se lleva a cabo el proceso de refinación mecánica.

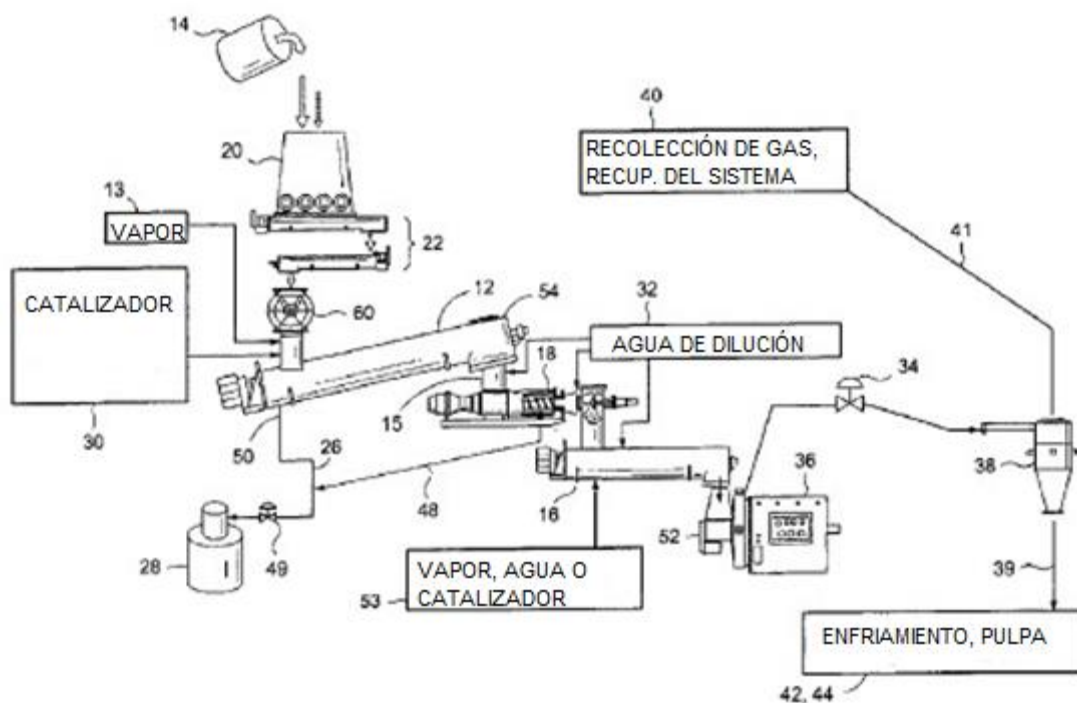
Sin embargo, el documento se limita a hacer la despresurización de la biomasa antes del proceso de molienda, lo que implica que las fibras de la biomasa se expandan en el proceso de despresurización pero vuelvan a ser compactadas en el proceso de molienda, lo que conlleva a una oclusión de los poros de la biomasa,

que posiblemente requiere un proceso adicional antes de la hidrólisis enzimática, además, en el flash, la biomasa se enfría, energía que puede ser útil en el proceso de molienda.

3.1.2.2. US2011/0081689A1: Proceso de pretratamiento termomecánico de biomasa.

Esta patente fue desarrollada por Andritz Inc. y ha sido utilizada con éxito para el pretratamiento de biomasa en el proceso de conversión bioquímica. Así mismo, Andritz Inc. ha desarrollado y patentado principalmente dispositivos de refinación por medio de molinos de discos.

Figura 46: Configuración del sistema patentado por Andritz Inc. US8057639B2



Nombre de la fuente: ANDRITZ INC. System and method for preextraction of hemicellulose through using a continuous prehydrolysis and steam explosion pretreatment process. PSCHORN, Thomas; SHIN, Namshee; STROMBERG,

Bertil. Fecha de solicitud: 28 de Febrero de 2014. Estados Unidos, patente de aplicación. US12389020. 15, noviembre, 2011.

El documento US8057639B2¹¹⁸ divulga un sistema para el pretratamiento de materias primas de biomasa celulósica que comprende un dispositivo de almacenamiento conectado a la entrada de un primer reactor cuya función es realizar la extracción de la hemicelulosa de la biomasa, que será extraída mediante inyección de agua de lavado. El primer reactor (transportador de tornillo) va conectado a un segundo transportador de tornillo que es cónico (plug feeder, en inglés), que funciona como elemento de sello y de extracción del licor con la hemicelulosa hidrolizada.

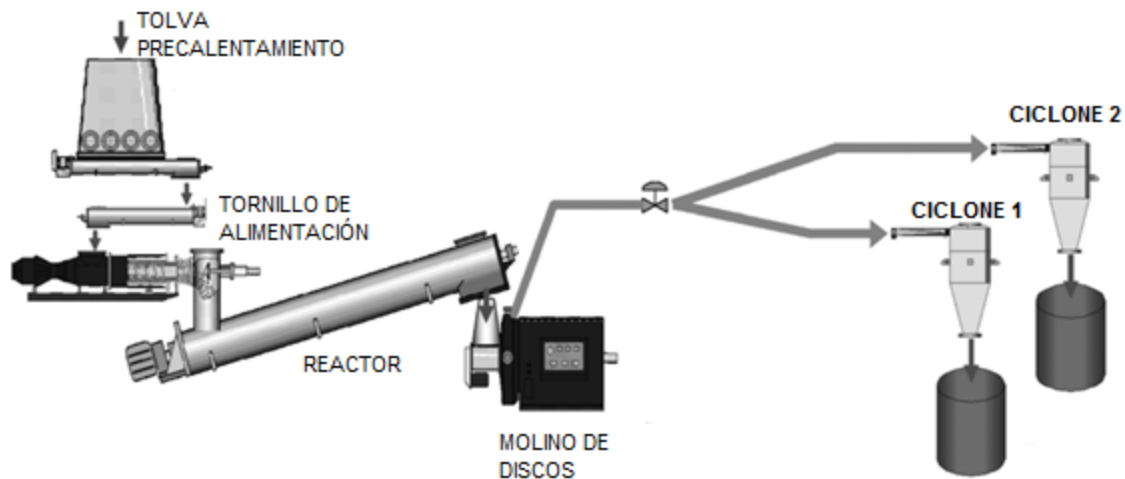
La biomasa pasa a través del tornillo cónico e ingresa a un segundo reactor, en el cual, la temperatura y presión es mayor de manera que se den las condiciones para la explosión de vapor. Se menciona que después del segundo reactor puede haber o no un dispositivo de descarga, que podría ser un molino de discos, que refinaría parcialmente la biomasa presurizada antes de la explosión con vapor, que se da por la abertura de una válvula al final del sistema conectada a un separador flash.

Sin embargo, el documento menciona dos reactores diferentes, que implica mayor gasto energético y también mayor gasto de vapor incrementando el costo económico cuando se haga la puesta en marcha de una fábrica con estas configuraciones, además, se requieren condiciones extremas de presión y temperatura, sin aprovechar la energía que consume la biomasa en una molienda por medio de molino de discos; así mismo, la molienda se realiza, solo para contribuir a una disminución de tamaño de partícula parcial.

¹¹⁸ ANDRITZ INC. System and method for preextraction of hemicellulose through using a continuous prehydrolysis and steam explosion pretreatment process. PSCHORN, Thomas; SHIN, Namshee; STROMBERG, Bertil. Fecha de solicitud: 28 de Febrero de 2014. Estados Unidos, patente de aplicación. US12389020. 15, noviembre, 2011.

Esta tecnología ha sido utilizada también empleando un solo dispositivo de pretratamiento térmico; del estado de arte, se conoce en una publicación realizada por Fang, et al 2011¹¹⁹, cuya experimentación se desarrolló en la planta piloto de Andritz Inc en, se utilizaron temperaturas superiores a los 170°C, configuración mostrada en la Figura 47.

Figura 47: Configuración utilizada para la etapa de pretratamiento por Feng et al 2011.



3.2. ESQUEMAS DE UNIDAD DE PRETRATAMIENTO PLANTEADOS A LO LARGO DEL ESTUDIO EN FUNCIÓN DE ACUMULACIÓN DEL CONOCIMIENTO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO

En el transcurso de la tesis con los conocimientos adquiridos experimentalmente y teóricamente se planteó el mejoramiento continuo de las configuraciones de equipos de pretratamiento para realizar la combinación de dos métodos de pretratamiento: termoquímico y mecánico, en una sola etapa y que operara en continuo.

¹¹⁹ FANG, Haixia; DENG, James; ZHANG, Xiao. Continuous steam explosion of wheat straw by high pressure mechanical refining system to produce sugars for bioconversion. *Bioresources*. 2011, vol. 6, nro. 4, pp. 4468-4480.

3.2.1. Diseño de equipo conformado por sistema de alimentación y tornillo sin fin con elementos de cizallamiento: Al inicio del trabajo no se contaba con suficiente información experimental con la cual tomar decisiones acerca del diseño más adecuado para el equipo de pretratamiento. De esta manera, basados en solamente información publicada y patentes existentes se planteó un sistema que contaba con dos zonas principales, la zona de alimentación y la zona de cizallamiento a través de una zona de molienda.

Se consideró realizar el calentamiento por medio de resistencias eléctricas tal como se realiza normalmente en los sistemas de extrusión. También, se pensaba hacer la adición del ácido directamente al cilindro.

Inicialmente el BCA, entraría al sistema a través de una tolva (1), la cual en su parte inferior tendría un sistema de agitación manual, el cual movería la biomasa fibrosa hacia el tornillo sin fin de pretratamiento, en su recorrido a través del cilindro, se realizaría una primera inyección de ácido (3) e inmediatamente el tornillo tendría una primera zona de mezclado (4), y posteriormente se calentaría por medio de una resistencia eléctrica (5), este proceso se repetiría nuevamente los pasos anteriores (6), (7) y (8) con el fin de mejorar el pretratamiento termoquímico dado en esta zona, al final el tornillo se contaría con un sistema de molienda, el cual consistía en el paso del material entre una sección de cilindro biselado en forma de espiral y el tornillo tubo biselado de la misma manera, al rotar contra el cilindro se generarían las fuerzas de cizallamiento necesarias para moler la biomasa.

Figura 48: Primer diseño de equipo de pretratamiento termomecánico realizado. Un tornillo sin fin con zonas de mezclado y cizallamiento con adición de ácido *in situ*.

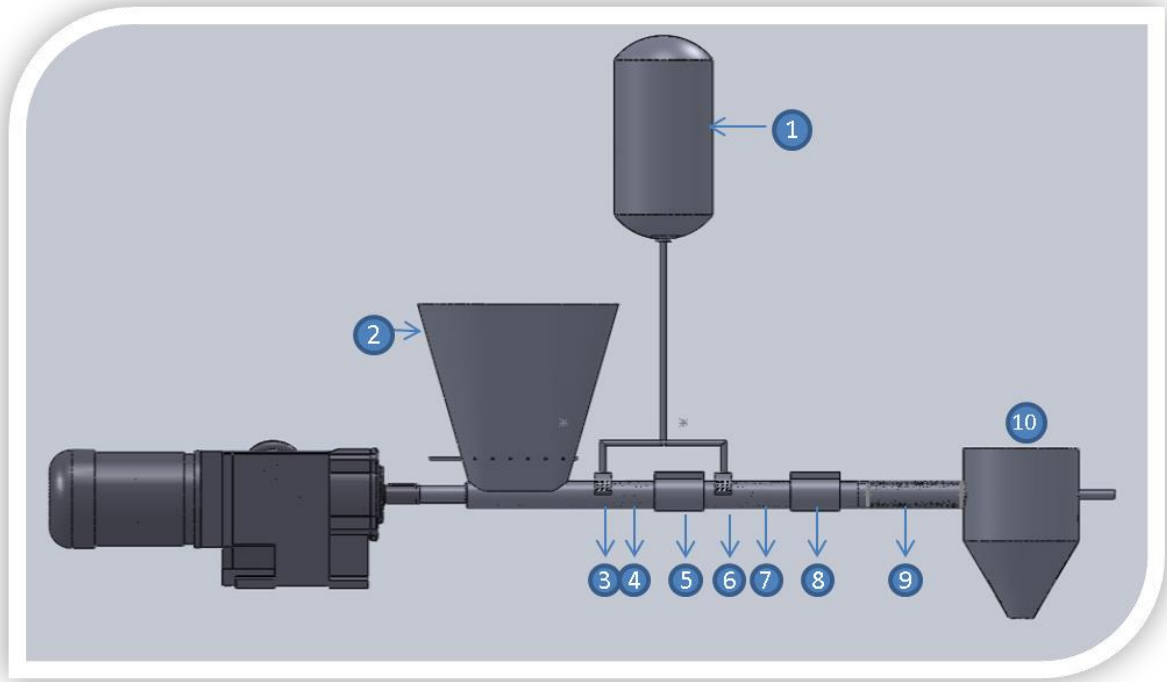
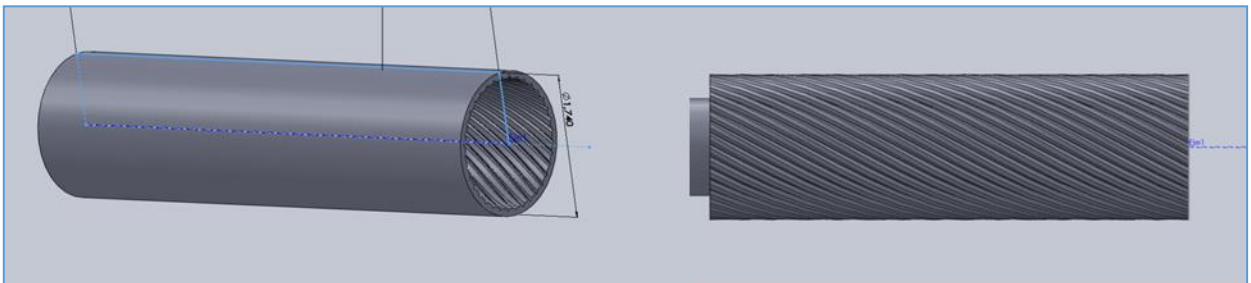


Figura 49: Dispositivo de molienda para el primer diseño realizado.



Un aspecto muy interesante de este diseño es la secuencia planteada para la etapa de pre-impregnación de ácido en la biomasa, la cual consiste en realizar la adición de ácido al proceso y seguidamente someter la biomasa a una etapa de mezclado, lo cual podría funcionar muy bien como mecanismo de pre-

impregnación en continuo de biomasa, utilizando alta humedad en la muestra , seguido por una etapa de compresión en la cual se extraiga el líquido residual.

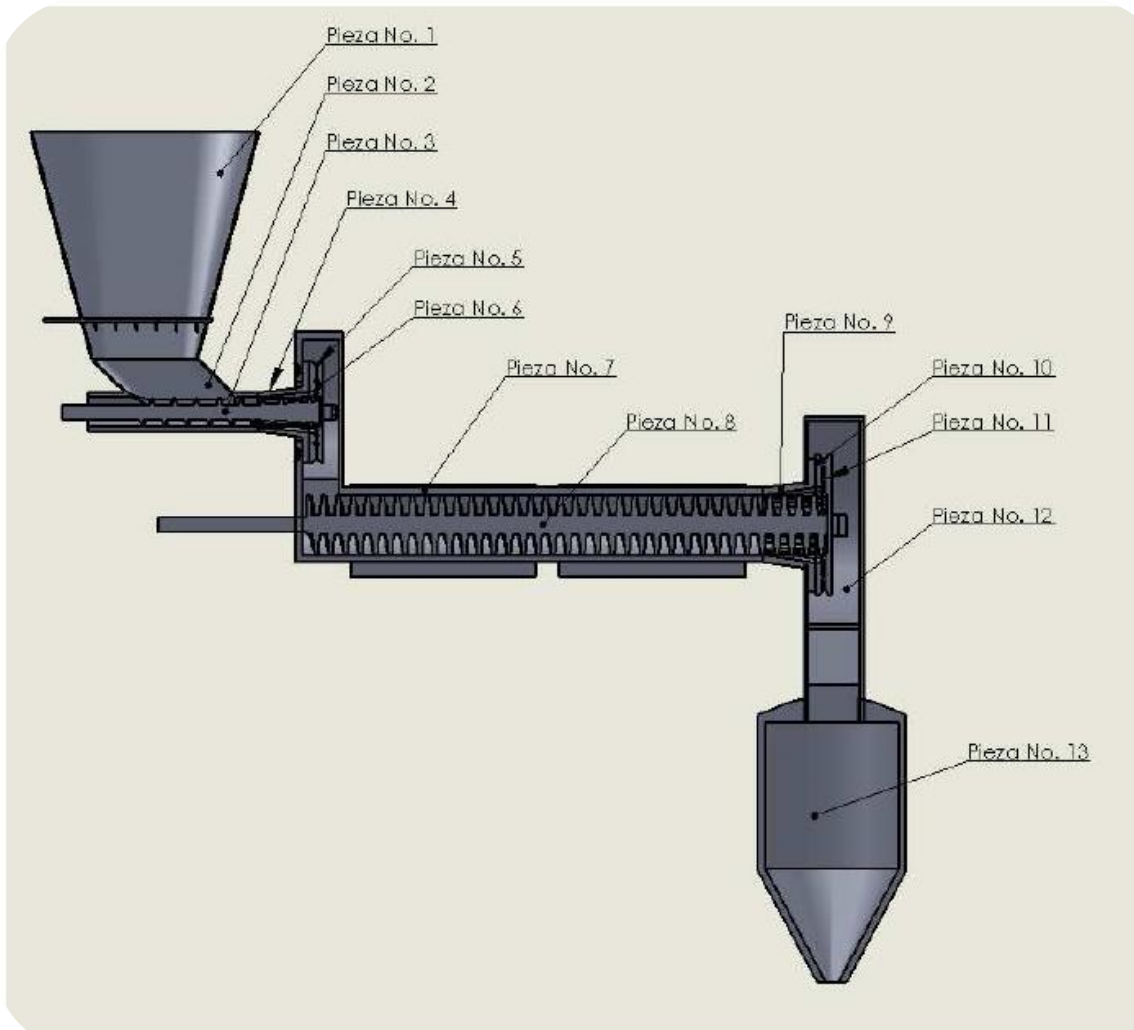
También es muy interesante el sistema de molienda planteado, ya que la biomasa se vería obligada a pasar por altas fuerzas de cizallamiento y podría obtenerse una fibra molida de muy buenas características. Así mismo, este diseño podría tener variaciones en las cuales en este molino existieran elementos que permitieran la molienda gradual de la biomasa. Un punto muy importante es también que la biomasa se sometería a esfuerzos de compresión moderada obteniendo una fibra molida sin pequeñas partículas prensadas, que dificultaran su posterior hidrólisis enzimática.

3.2.2. Diseño de equipo conformado por dos molinos de discos y una etapa intermedia de tratamiento termoquímico: Este diseño fue realizado durante el tiempo en el que se desarrolló el plan experimental llevado a cabo con el molino de discos.

En este diseño se consideró realizar la etapa de pre-impregnación con ácido en una etapa preliminar, debido a la necesidad de que el ácido se difunda completamente al interior de las porosidades de la biomasa requiriendo mayores tiempos de residencia con respecto a los tiempos de residencia necesarios para la etapa de pretratamiento, que son generalmente menores de 20 min, así como sería necesaria solución acuosa ácida suficiente para la pre-impregnación, con lo cual, el pretratamiento no podría ser desarrollado a altas cargas de sólidos, condición clave para esta etapa del proceso.

Así mismo se consideró la inyección del vapor en la etapa termoquímica con el fin de mejorar la transferencia de calor y obtener un calentamiento rápido en la biomasa.

Figura 50: Segundo diseño realizado, compuesto de dos molinos de discos y una zona intermedia de tratamiento termoquímico.



El planteamiento es interesante debido a que considera que es posible realizar los sellos de vapor del sistema a través de dos molinos de discos ubicados antes y después de la zona de tratamiento termoquímico, la idea era lograr un prensado de la biomasa antes de ingresar al molino, que asegura que el vapor no iba a ser liberado al ambiente, por medio de un tornillo sin fin mostrado en la

Figura 51 con paso variable y una alta relación de compresión, con el fin que la biomasa solo salga a través de los agujeros del disco mostrado en la Figura 52.

Figura 51: Tornillo de alimentación del sistema de pretratamiento planteado.

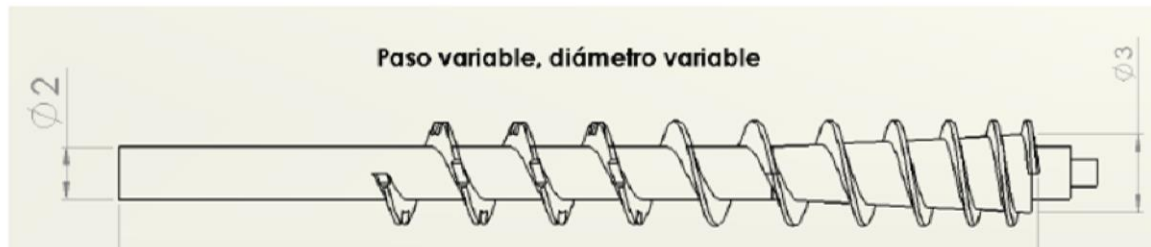
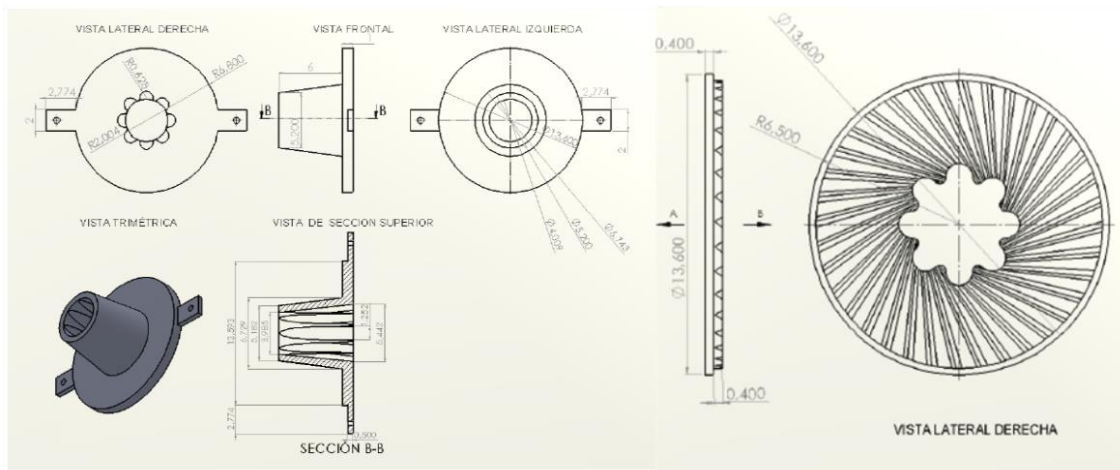


Figura 52: Esquema del molino de discos planteado.



Para asegurar el tapón de biomasa que genere un sello de vapor, es necesario realizar un alto prensado de la biomasa, lo cual aumentaría el % de sólidos en la biomasa, incrementando el torque requerido en la zona de la primera molienda. esto sumado a que la primera molienda de biomasa se realizaría sin ningún tratamiento térmico preliminar, aumentaría aún más la energía requerida en esta etapa, esto podría ser manejado con la separación de los discos, pero estaría limitada una vez empezara a salir vapor al ambiente.

Tampoco era claro o conocido si el tapón generado en esta zona sería suficiente para mantener el vapor en la zona de pretratamiento termoquímico sin fugas, riesgo que era muy difícil correr.

3.2.3. Diseño de equipo conformado por zona de pretratamiento termoquímico y zona de molienda de material en el mismo tornillo, seguido por un proceso de explosión de vapor: El desarrollo de este diseño se llevó a cabo durante la etapa de pasantía de tesis doctoral con el apoyo del Dr. Melvin Tucker, Investigador Principal del proyecto de Pretratamiento y Proceso de Hidrólisis en el Centro Nacional de Bioenergía de NREL, quien cuenta con amplia experiencia en el pretratamiento de biomasa y en la puesta en marcha y manejo de diferentes sistemas de pretratamiento a escala laboratorio, piloto y transferencia de tecnologías a escala comercial. Durante la pasantía se contó con la posibilidad de realizar una visita técnica al NREL, donde fueron explicados con detalle los equipos utilizados para la etapa de pretratamiento.

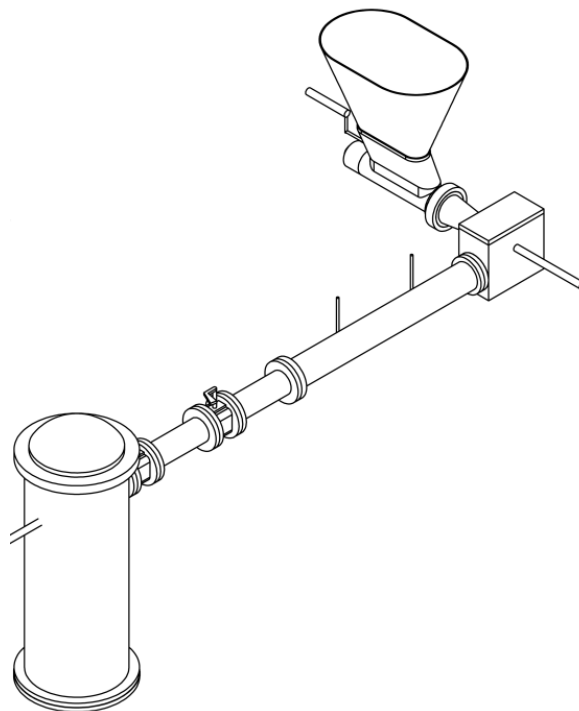
El sistema discutido con el Dr. Tucker, estaría compuesto por una zona de alimentación, una zona de tratamiento termoquímico y mecánico de un solo tornillo, y se realizaría el descargue por medio de dos válvulas de bola que se abrirían de manera alternada. En medio de las dos válvulas se inyectaría vapor a alta presión en el momento del descargue de biomasa, lo cual le permitiría a la biomasa salir de manera explosiva a través de una boquilla que puede tener diferentes diseños donde la biomasa además, sufriría esfuerzos de cizallamiento mostrado en la Al interior del reactor se inyectaría vapor, por lo cual es necesario que el sistema de alimentación brinde el sello que no permita que el vapor sea liberado al ambiente, alimentando al mismo tiempo la biomasa al sistema. De esta manera, para el sistema de alimentación se consideró una tolva con agitación manual, la cual no permitiría que la biomasa se quede estancada en la tolva, y pueda pasar continuamente al tornillo de alimentación. También se consideró que la zona del tornillo de alimentación que recibe la biomasa, contara con una

especie de dientes que agarraran la biomasa fibrosa pero a su vez que la entregaran a la siguiente zona para ser transportada.

Figura 53.

Al interior del reactor se inyectaría vapor, por lo cual es necesario que el sistema de alimentación brinde el sello que no permita que el vapor sea liberado al ambiente, alimentando al mismo tiempo la biomasa al sistema. De esta manera, para el sistema de alimentación se consideró una tolva con agitación manual, la cual no permitiría que la biomasa se quede estancada en la tolva, y pueda pasar continuamente al tornillo de alimentación. También se consideró que la zona del tornillo de alimentación que recibe la biomasa, contara con una especie de dientes que agarraran la biomasa fibrosa pero a su vez que la entregaran a la siguiente zona para ser transportada.

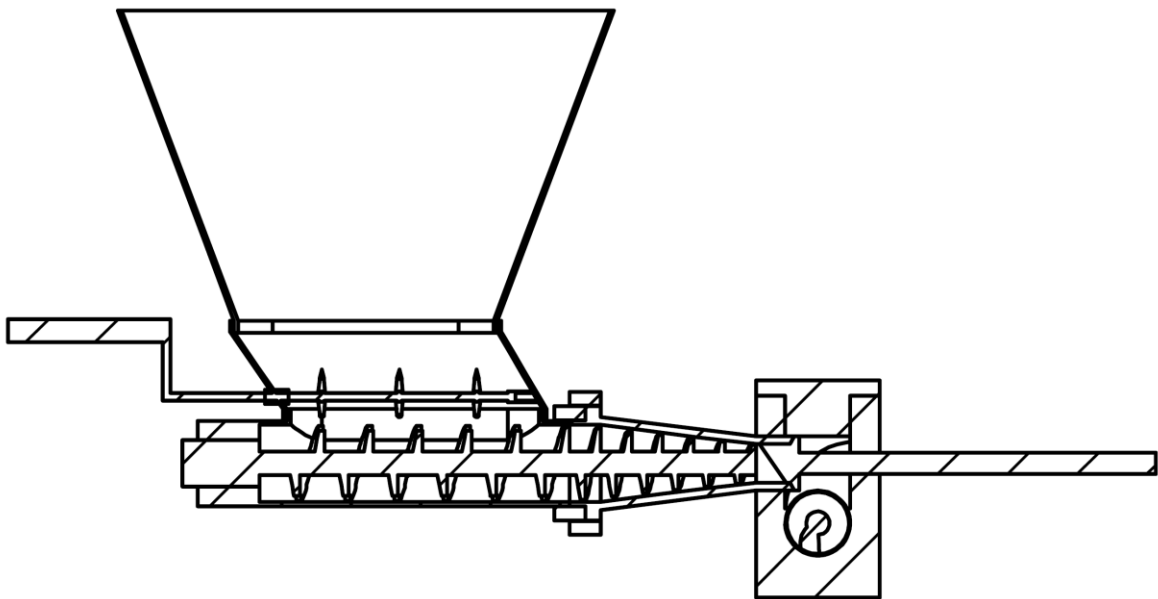
Figura 53: Diseño de equipo conformado por zona de pretratamiento termoquímico y zona de molienda de material en el mismo tornillo, seguido por un proceso de explosión de vapor.



El sistema de alimentación seleccionado es el utilizado por el NREL para presurizar los reactores, compresión-pistón, ya que hay certeza que funciona adecuadamente, consiste en una reducción del diámetro del cilindro y una reducción del paso del tornillo en esta sección, lo que permite que la biomasa sea prensada, además un pistón ubicado colinealmente con el tornillo ejerce cierta fuerza sobre tapón de biomasa generado. Cuando el tapón de biomasa ejerce suficiente fuerza para salir, el pistón se mueve hacia atrás, pero cuando no hay biomasa que ejerza suficiente fuerza, el pistón se mueve hacia adelante asegurando el sello de vapor. El sistema de alimentación se muestra en la

Figura 54.

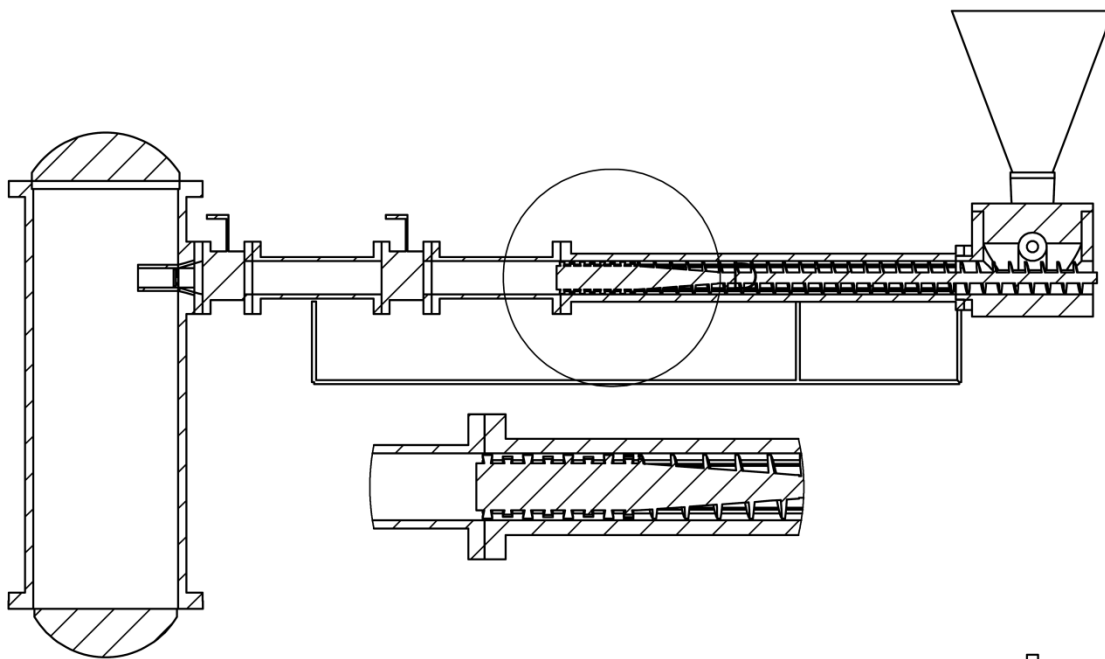
Figura 54: Sistema de alimentación del diseño del reactor de pretratamiento térmico-cizallamiento-explosión de vapor.



El pretratamiento termoquímico y mecánico se daría en el mismo tornillo, , una vez salga la biomasa a través del sistema de alimentación es recibida por un tornillo que tiene una primera zona de transporte, donde se realiza la inyección de vapor, después, la biomasa debe ingresar a la zona de cizallamiento donde es molida. Esta zona de cizallamiento tendría el diseño similar a la zona de cizallamiento utilizada en la pasantía de tesis doctoral.

A la salida de la zona de alimentación, la biomasa sería descargada por medio de dos válvulas de bola, las cuales se abrirían de manera intercalada. En medio de las dos válvulas se inyectaría vapor a alta presión, con el objetivo de generar una despresurización explosiva al final del proceso de pretratamiento y pasar la biomasa a través una boquilla, con la cual en el momento de la descompresión fuera posible un cizallamiento adicional del material.

Figura 55: Zona de pretratamiento térmico y mecánico del diseño del reactor de pretratamiento térmico-cizallamiento-explosión de vapor.

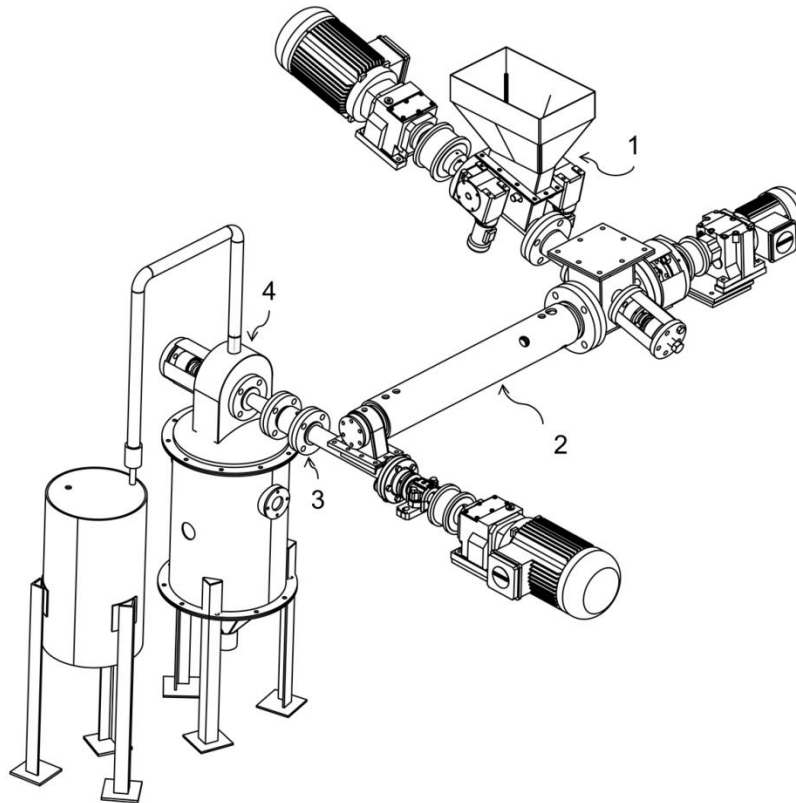


Con respecto a este diseño planteado, el principal inconveniente fue que no era posible contar con un suministro de vapor a estas presiones y temperaturas. Generalmente, la temperatura en los procesos de explosión a vapor supera los 170°C y la caldera con la que se cuenta en la Universidad, brinda una temperatura máxima de 160°C. Así mismo, al incrementar las temperaturas y presiones, los costos relacionados con la fabricación del equipo incrementarían.

Además, no podría haber un control de los tiempos de residencia de la biomasa en el proceso termoquímico y un control del tiempo de residencia en el paso de la biomasa por el molino teniendo estas dos operaciones en el mismo sistema.

3.2.4. Diseño final de equipo conformado por zona de pretratamiento termoquímico y zona de molienda de material separadas: El diseño final del equipo fue desarrollado teniendo en cuenta las variaciones necesarias del diseño planteado anteriormente en la sección 2.2.3, así como consideraciones adicionales.

Figura 56: Diseño final del reactor de pretratamiento termomecánico en una sola etapa de operación en continuo.



El equipo de pretratamiento diseñado, se divide en cuatro zonas principales: alimentación (1), zona de pretratamiento termoquímico (2), pretratamiento mecánico (3) y zona de descarga y despresurización (4), haciendo referencia a la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, el reactor comprende:

a) **Zona de alimentación al sistema (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, numeral 1):

Se consideró impregnar la biomasa en otro dispositivo debido a la reducida cantidad de sólidos necesaria para el proceso de pre-impregnación, así como los largos tiempos de residencia que son necesarios para la completa difusión del

ácido en la fibra. La biomasa es impregnada con ácido sulfúrico diluido antes de ingresar al proceso de pretratamiento con temperaturas de operación en un rango de 50-80°C por un tiempo de 1 a 3 horas, con la finalidad de facilitar la difusión y mezclado uniforme del catalizador ácido en la biomasa lignocelulósica, con una concentración de sólidos de 10% y concentraciones de ácido entre 0.5-3% p/p con respecto a la biomasa seca.

Por medio de prensado manual se aumenta el % de sólidos del 10% hasta un 20-25 % aproximadamente. La biomasa impregnada con ácido sulfúrico diluido es alimentada al sistema, donde aumenta el % de sólidos de 20-25% hasta un rango de 40% -70% de sólidos, mediante la extracción de la solución residual por medio de la compresión de la biomasa, la cual tiene como función adicional asegurar el sello para no permitir la salida de vapor del sistema. La solución acida extraída del sistema puede ser adecuada y utilizada nuevamente. Esta zona se asegura la alimentación continua de la biomasa impregnada al proceso de pretratamiento combinado de biomasa lignocelulósica, factor clave para mantener las condiciones estables en el proceso.

La zona de alimentación consta de una tolva donde se introduce la biomasa impregnada con ácido, la cual pasa a través de dos rodillos dentados, en la tolva está instalado un sistema de raspado de biomasa, dos rodillos dentados son accionados por medio de dos motores; seguidamente, el bagazo es transportado y compactado por medio de un tornillo sin fin con reducción de diámetro a lo largo del tornillo, el cual está conectado a otro motor. En esta sección se reduce el contenido de sólidos de la biomasa y la solución ácida residual sale del sistema a través de orificios de desagüe, debido a que la biomasa es prensada por medio de la fuerza que ejerce un pistón accionado con un resorte , el cual asegura el sello de biomasa en la siguiente zona que estará presurizada.

b) **Zona de tratamiento termoquímico (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia., numeral 2)**

El material prensado entra en una cámara y es transportado por medio de otro tornillo sin fin. A lo largo del tornillo se llevará a cabo el tratamiento térmico por calentamiento usando vapor inyectado al inicio de esta zona y a través de la chaqueta de calentamiento y/o por medio de resistencias eléctricas a lo largo del cilindro

La biomasa prensada impregnada ingresa a la zona de pretratamiento termoquímico donde es mezclada con vapor saturado en un rango de temperatura de 120°C a 160°C y en un rango de tiempo de 1-10 min. El % de sólidos en esta zona disminuye a un rango de 40-20%. En este subproceso, se lleva a cabo el cambio en la composición de la biomasa, solubilizando parte de la hemicelulosa, lo cual debilita la estructura lignocelulósica, mejorando la accesibilidad enzimática. Se cree que la severidad necesaria del pretratamiento es menor, ya que utilizan temperaturas y tiempos de operación más bajos que los métodos convencionalmente utilizados, lo cual, disminuye la formación de compuestos inhibidores.

c) **Zona de tratamiento mecánico** (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia., numeral 3):

La biomasa sale de la zona de tratamiento termoquímico e ingresa a la zona de molienda, en la cual la biomasa será sometida a una disminución de tamaño de partículas por medio de un rodillo con dientes desfasados y un cilindro ranurado. La configuración de la zona de molienda es de la secuencia tornillo sin fin (paso constante, diámetro interno variable) – molino – tornillo sin fin (el diámetro reducido a lo largo del tornillo), dicho sistema permite la reducción de tamaño de partícula y el transporte hacia la siguiente sección, ya que la biomasa es obligada a pasar a través de canales entre los dientes desfasados cambiando la dirección de flujo al interior del rodillo y permitiendo los cortes entre cada diente y las ranuras del cilindro. Debido a que la biomasa se comprime en esta zona, la

biomasa es cortada y desfibrilada a tamaños micro y nanométricos, lo que favorece ampliamente la accesibilidad enzimática.

En la zona de molienda las fibras y microfibrillas de la biomasa se someten a un proceso de compresión y de molienda, cortándolas transversal y longitudinalmente (fibrilación externa) y por compresión (fibrilación interna), disminuyendo el tamaño de partícula y contribuyendo al incremento del área superficial accesible para las enzimas. El contenido de sólidos a la salida está dentro un rango de 30-70%, de acuerdo con la temperatura de la zona de molienda. Debido a que la biomasa ha sido debilitada en la zona de tratamiento termoquímico, los requerimientos energéticos son menores y el efecto de incremento de la accesibilidad enzimática es mayor.

d) Zona de despresurización y descarga (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia., numeral 4):

La biomasa pretratada termoquímica y mecánicamente puede ser despresurizada continuamente o por pulsos continuos dependiendo de las condiciones del proceso, permitiendo su salida junto con una fracción de vapor y manteniendo la presión constante en la zona de tratamiento termoquímico y mecánico. Dependiendo de las condiciones de vapor en esta zona, es posible que se dé una descompresión súbita (explosión de vapor) debido al vapor retenido prensado en la porosidad de la biomasa, incrementando el efecto positivo para la digestibilidad enzimática. Como parte de la despresurización se genera una corriente de vapor que se conduce a una etapa de enfriamiento después de la cual, los condensados son recolectados por medio del condensador.

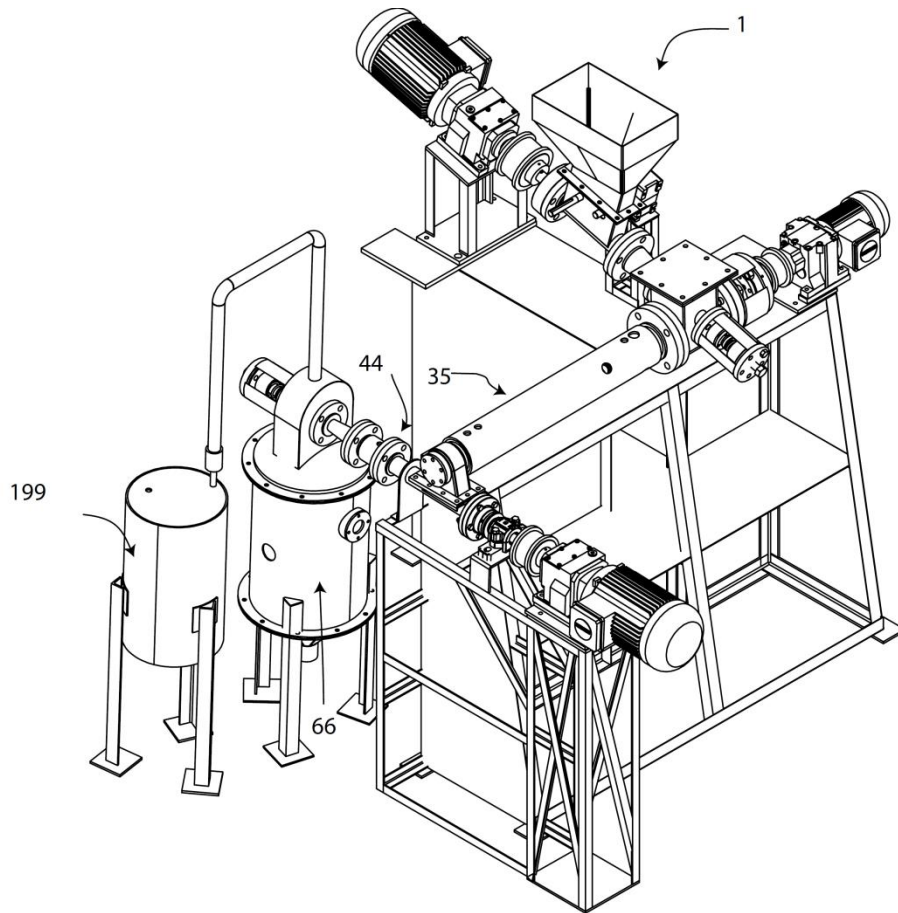
La biomasa se despresuriza y se deposita en un tanque flash, utilizando un pistón accionado con un resorte para realizar el sello de vapor. Los gases resultantes de la despresurización son canalizados por tuberías hacia un condensador de espiral, para ser recolectados.

Las especificaciones detalladas del diseño realizado se encuentran en la sección 3.3.

3.3. DESCRIPCIÓN DEL DISEÑO DE DETALLE DE LA UNIDAD DE PRETRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO UNA SOLA ETAPA DE OPERACIÓN EN CONTINUO.

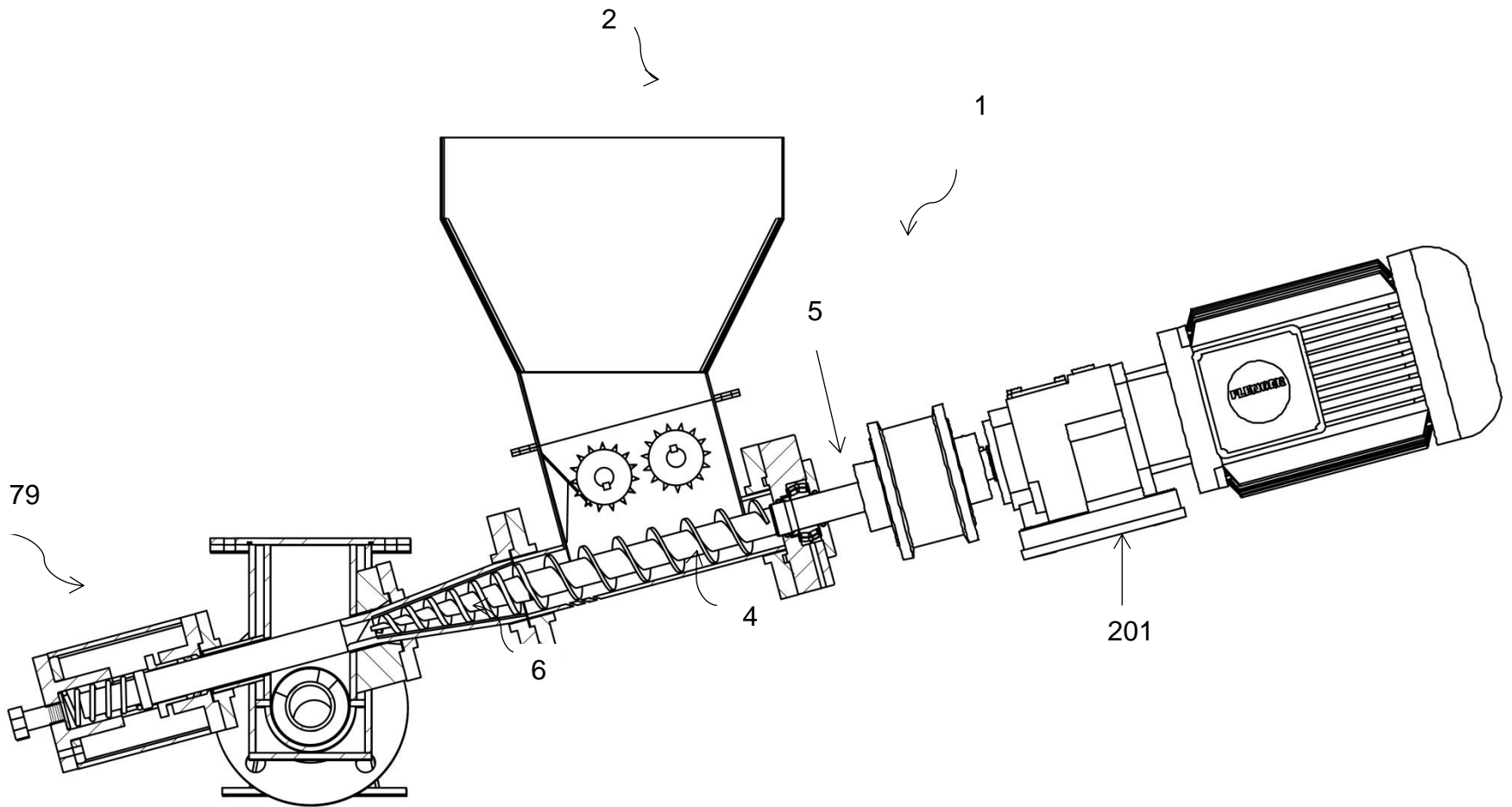
El diseño de detalle fue llevado a cabo en conjunto con la empresa contratista para la fabricación del equipo de pretratamiento, Industrias Acuña Ltda, INAL. Se explicara cada detalle del diseño final del equipo de pretratamiento con base a la numeración establecida para cada pieza del equipo, el equipo completo se muestra en la Figura 57.El reactor multifuncional para el pretratamiento continuo de biomasa fue diseñado para una capacidad de 5 kg/h de biomasa impregnada.

Figura 57: Vista isométrica del equipo de pretratamiento termomecánico .



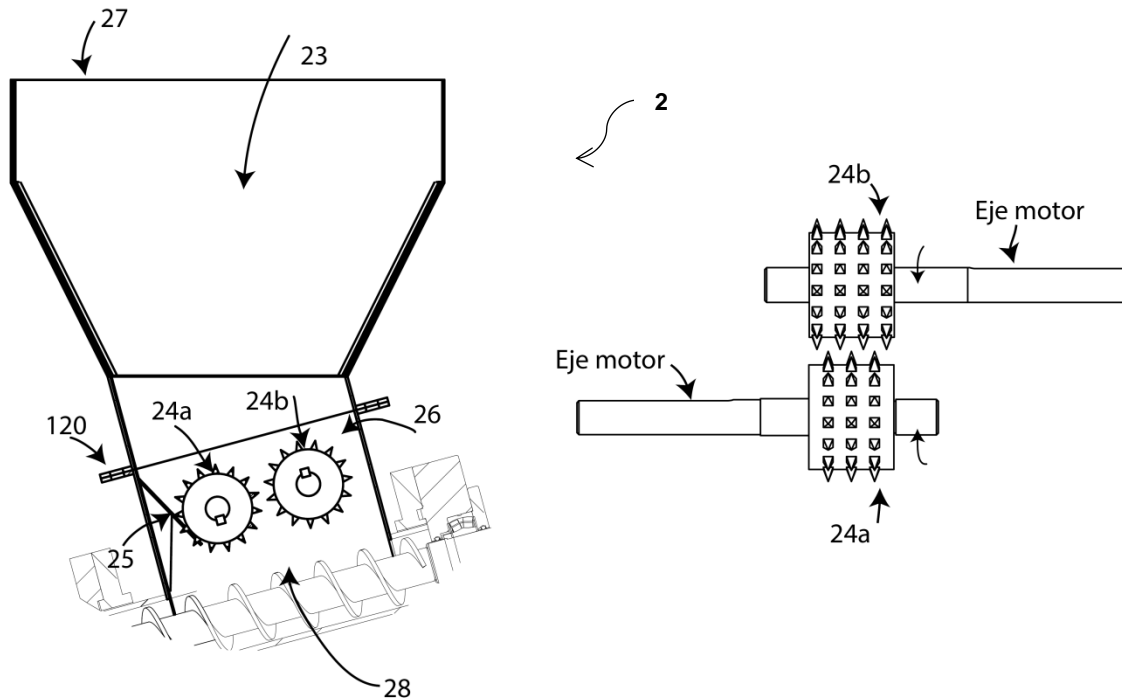
3.3.1. Descripción de la sección de alimentación (1) del Reactor de Tratamiento Termomecánico (RPTM): Está compuesta por cuatro zonas: ingreso de biomasa, transporte, compresión y sistema de prensado de la biomasa. Esta sección tiene un ángulo de 15°C con la horizontal, sacando provecho de la gravedad que ayuda a reducir la energía requerida para el transporte de la biomasa, Figura 58.

Figura 58: Zona de alimentación del reactor de pretratamiento termomecánico diseñado (1).



3.3.1.1. Descripción de la zona de ingreso de biomasa en la sección de alimentación:

Figura 59: Zona de ingreso de la biomasa al equipo



Está compuesta por una tolva (23) y un receptáculo (26) que contiene dos rodillos dentados (24). La tolva de alimentación (23) en forma de pirámide invertida tiene una entrada en la parte superior (27) y la salida en la parte inferior (28), el contenido pasa poco a poco a través de su boca más estrecha (28). La tolva (26) tiene un volumen de $0,0112 \text{ m}^3$, con un área de ingreso de material en la parte superior (27) de $0,069 \text{ m}^2$ que se reduce a $0,011 \text{ m}^2$ en su zona más estrecha (28), su lado más alto mide $0,313 \text{ m}$; está unido a un receptáculo (26) donde están dos rodillos dentados (24) mediante una brida (120) ajustada con 10 tornillos.

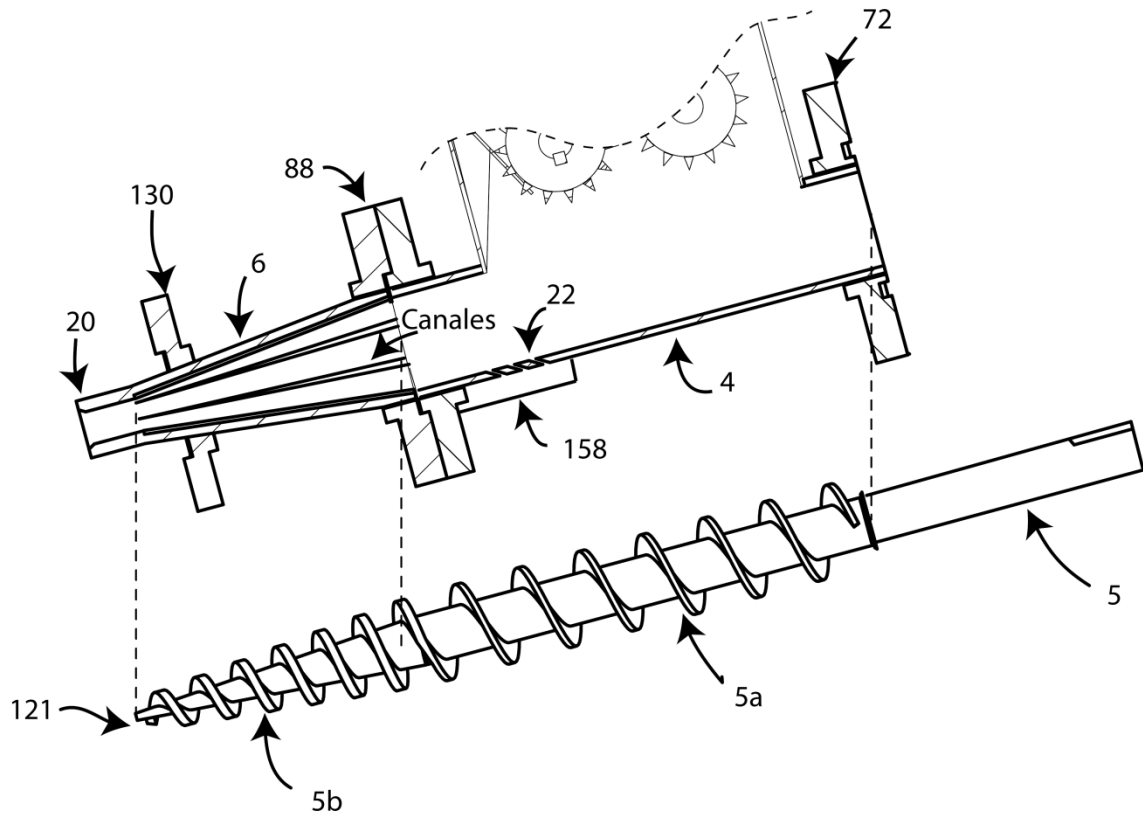
El receptáculo (26), zona donde se encuentran los rodillos (24) tiene forma de prisma cuadrangular recto de base rectangular, con un volumen de $3,9 \times 10^4 \text{ m}^3$, está unido en su parte inferior a la carcasa de la zona de transporte (4) con

soldadura, el eje de los rodillos (24) está a una distancia de 0,084 m del eje del tornillo sin fin de alimentación (5) y están separados entre ellos con una distancia entre ejes de 0,073 m.

Cada rodillo (24) tiene un diámetro interno de 0,054 m y un diámetro externo de 0,068 m que coincide con la punta de cada diente, el rodillo (24a) tiene tres filas de 15 dientes alrededor del rodillo (24), para un total de 45 dientes y el rodillo (24b) cuatro filas de dientes para un total de 60 dientes, cada diente está a una separación de 24° de ángulo medidos con vértice en el eje de cada rodillo (24) y el ángulo se mide de punta a punta de cada diente, los dientes tienen forma de pirámide de base cuadrada, cada lado de la base mide 0,005 m. Cada rodillo (24) se mueve por medio del torque que le transmite un motor de 0,5 hp (29 y 30). En el receptáculo (26) hay un sistema de raspado (25) conectado a la pared del receptáculo (26) cuya función es limpiar el rodillo (24a) y no permitir que la biomasa se devuelva y acumule, sino que sea obligada a ser transportada continuamente por el tornillo sin fin de alimentación (5).

3.3.1.2. Descripción de la zona de transporte (4) y compresión (6): Compuesta de tres piezas, la carcasa de la zona de transporte (4), la carcasa de la zona de compresión (6) y un tornillo sin fin de alimentación (5).

Figura 60: zona de transporte y compresión



a) Tornillo sin fin de alimentación (5)

Compuesto por dos secciones (5a y 5b), una primera sección tiene la función del transporte de la biomasa (5a) y una segunda sección (5b) la función de comprimir el material generando un tapón continuo de biomasa. El tornillo (5) tiene una longitud total de 0,5 m, la sección de transporte (5a) tiene de diámetro interno de 0,027 m y 0,250 m de largo con un paso de 0,0345 m, el diámetro de la hélice es de 0,049 m; la zona de compresión (5b) del sin fin de alimentación (5) tiene una longitud de 0,1567 m y un extremo distal (121) con una reducción de diámetro hasta 0,0039 m y un diámetro final de hélice de 0,0177 m.

b) Carcasa de la sección de transporte (4) de la zona de alimentación.

La carcasa (4) de la zona de transporte (5a) del tornillo sin fin de alimentación (5) tiene forma cilíndrica de un diámetro interno de 0,052 m, un diámetro externo de 0,063 m, una longitud de 0,260 m y está perforado en la parte inferior con 9 orificios (22) de 0,0025 m de diámetro cada uno. En la parte inferior tiene una bandeja (158) que recoge los lixiviados y los redirecciona a través de una tubería de 0,025 m de diámetro. La carcasa (4) está unida por medio de una brida hembra (72) tipo deslizante 150 de 0,05 m de diámetro a la brida macho (72) del porta rodamiento (73) que está unido al eje del tornillo; la brida macho y hembra (72) se sujetan por medio de 4 tornillos.

c) Carcasa de la zona de compresión de biomasa (6)

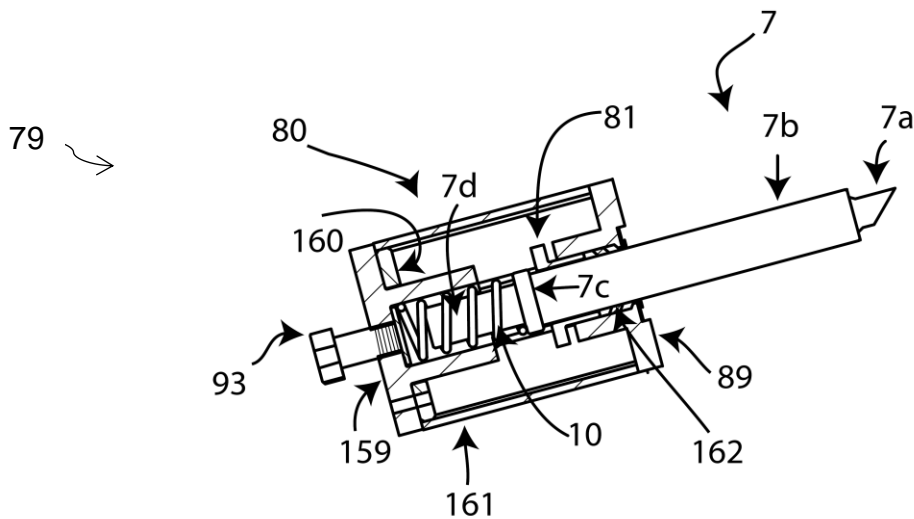
Esta pieza tiene forma de cono que cubre la sección del tornillo sin fin de compactación (5b), tiene una longitud de 0,148 m, tiene un diámetro inicial interno de 0,052 m que se reduce a 0,018 m y un diámetro externo inicial de 0,062 m que se reduce a 0,0318 m, interiormente tiene 6 canales de 0,003 m de profundidad y 0,003 m de ancho, estos canales permiten que el material sea transportado a la siguiente sección y no se quede girando sin ser desplazado. El cono tiene un extremo distal cónico (20) de 0,030 m de largo con un diámetro interno de 0,018 m y un diámetro externo de 0,032 m.

En el extremo de mayor diámetro del cono esta sujetado a la carcasa de la sección de transporte (4) mediante una brida (88) deslizante 150 de 0,050 m de diámetro; la brida (130) que conecta el cono a la siguiente sección es de las mismas características de la brida (72) situada a 0,042 m del extremo distal final. Los sellos situados en la parte interna de la brida son de lámina de politetrafluoroetileno de $1,59 \times 10^{-3}$ m de espesor.

3.3.1.3. Descripción del sistema prensado y sello de biomasa en la alimentación (79).

El sistema de sello no permite la despresurización del equipo, consiste en un pistón (7) conectado dentro de la salida (20) del cono de compresión (6), el cual es activado por un resorte (10). La biomasa comprimida que sale del cono (6), debe vencer la fuerza necesaria para comprimir el resorte (10) y moverlo hacia atrás permitiendo la entrada de biomasa prensada a la zona presurizada de manera continua sin fugas de vapor por la sección de alimentación (1).

Figura 61: Sistema de prensado y sello en la zona de alimentación.



a) El pistón de prensado (7)

Es de forma cilíndrica, está ubicado colinealmente con el eje del tornillo sin fin de alimentación (5), tiene longitud total de 0,295 m dividida en cuatro secciones: el extremo sección I (7a) que coincide dentro del cono de compresión (6) tiene un diámetro de 0,018 m y 0,029 m de longitud, este extremo (7a) tiene un chaflán de 45° que permite el ingreso de la biomasa compactada continuamente sin despresurizar el equipo a medida que el pistón se va desplazando; en la siguiente sección II (7b) el pistón tiene un diámetro de 0,032 m y una longitud de 0,199 m, esta zona ingresa dentro de cilindro termoquímico y actúa como vástago del pistón (7); la siguiente sección II (7c) tiene un diámetro de 0,038 m y una longitud de 0,010 m, cumple la función tope del pistón, que no permite que sea desplazado

más allá de la distancia requerida, seguidamente una sección IV (7d) de 0,057 m de longitud y 0,025 m de diámetro, en esta zona se situará el resorte (10) del sistema de prensado.

b) Soporte del sistema de prensado (80):

Está compuesto de dos bridas, una (89) que lo conecta con la sección termoquímica y otra (160) que va ajustada al soporte del pistón (159), las dos bridas (89 y 160) están unidas por medio de cuatro láminas (161) curvas soldadas alrededor de la circunferencia exterior de cada brida (89 y 160). La brida (89) que conecta al sistema de prensado con la sección termoquímica tiene un diámetro de 0,117 m, tiene una perforación a lo largo de su eje de 0,030 m de diámetro, tiene un largo de 0,045 m dividido en dos zonas, una de longitud de 0,015 m y 0,117 m de diámetro, donde van sujetos los tornillos que unen la pieza (80) con la sección termoquímica. La brida (160) que une el soporte del sistema de prensado y la base del pistón (7) se sujetan mediante 5 tornillos, tiene un diámetro de 0,108 m y un diámetro interno de 0,060 m.

c) Base del pistón (159): Es una brida de diámetro de 0,116 m y 0,015 m de espesor unida a un cilindro perforado de 0,059 m de diámetro externo y 0,038 m de diámetro interno, el cual tiene una longitud de 0,055 m. La brida va perforada en el centro con un diámetro de 0,012 m donde va roscado el tornillo (93) G5 que gradúa la presión ejercida para el prensado de la biomasa.

d) Resorte (10): El resorte tiene un diámetro externo de 0,029 m, un diámetro interno de 0,025 m, un diámetro de alambre de 0,004 m y un paso de 0,022 m fabricado en acero 1070.

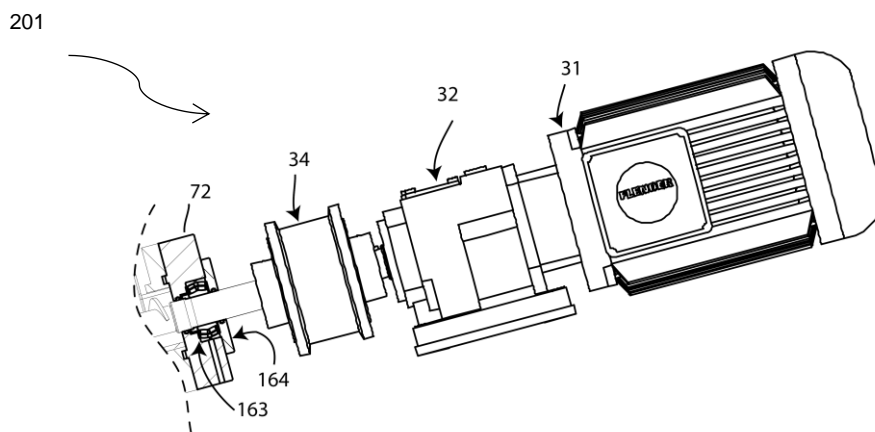
e) Preñoestopa (81) y sello (162): El sello que asegura que no hayan fugas de vapor a través del sistema de prensado es de tipo gland, el cual consiste en un sello cónico (162), que es ajustado por medio de una preñoestopa (81), la cual

encaja y está ajustada sobre el soporte del sistema de prensado (80) con tornillos, según se requiera, estos tornillos son ajustados para presionar el sello cónico (162) y asegurar la completa adhesión del sello (162) a la sección II del pistón (7b).

Descripción de la zona de transmisión de energía mecánica al tornillo sin fin (5):
sin fin (5): La transmisión de energía mecánica se da a través de un motorreductor, el acople del eje al motor y el rodamiento, según como se muestra en la

3.3.1.4. Figura 62.

Figura 62: Conjunto de piezas transmisión de energía mecánica al tornillo sin fin (5).

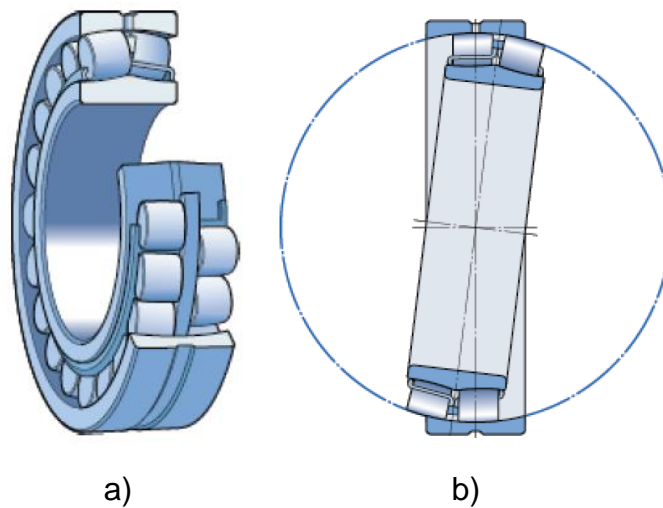


La brida porta rodamiento (72) contiene un rodamiento de rodillo a rótula 22206-E (163) y tiene una tapa (164) que lo sujeta al portarodamiento (72) con 4 tornillos.

El rodamiento es de rodillos a rótula tiene dos hileras de rodillos, un camino de rodadura esférico común en el aro exterior y dos caminos de rodadura en el aro interior inclinados de manera tal que forman un ángulo respecto del eje del rodamiento (Figura 63, a). El punto central de la esfera del camino de rodadura en el aro exterior se encuentra en el eje del rodamiento. De esta forma, los rodamientos son autoalineables (Figura 63, b) y no se ven afectados por la

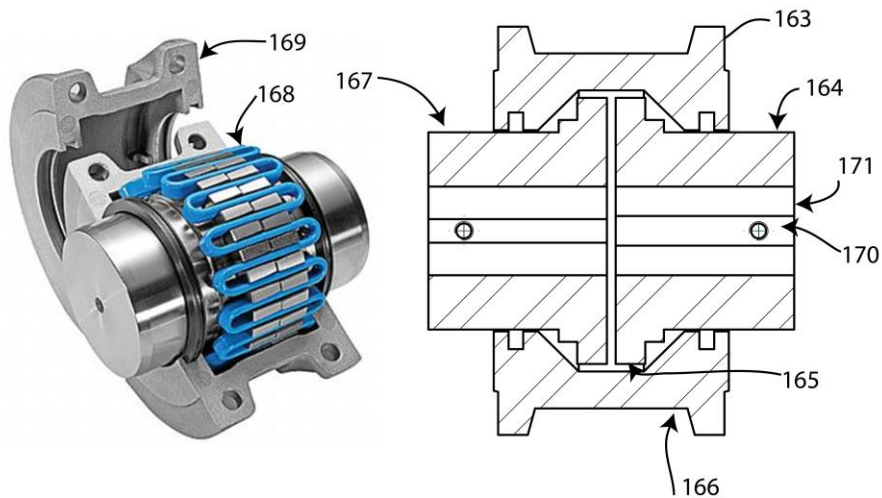
desalineación del eje con respecto al soporte que, por ejemplo, puede producirse por la flexión del eje. Los rodamientos de rodillos a rótula están diseñados para soportar cargas radiales pesadas, así como cargas axiales pesadas en ambos sentidos.

Figura 63: Rodamientos de rodillos a rótula, a) Vista isométrica, b) Vista superior



- Acople tipo araña (34): permite que se realice el engranaje con el eje del motor, sin embargo, permite un cierto movimiento final o desalineación para la flexibilidad y también proporcionan una fácil desconexión de los dos dispositivos independientes para el mantenimiento y limpieza. Además, reducen el choque que se transmite de un eje a otro, protegiéndolo contra las sobrecargas y pueden alterar la cantidad de vibraciones que experimenta una unidad giratoria. El acople cuenta con un cilindro (164 y 167) sobre cada eje, anclado por medio del pin puesto en la muesca (170), con un diámetro interior hueco (171) de 0,030 m y un diámetro mayor de 0,067 m, y tiene una longitud a cada lado del eje de 0,060 m, en el extremo proximal (165) se encuentran las ranuras en donde encaja la araña (168), se protege con dos tapas (163) ajustadas con tornillos.

Figura 64: Acople tipo araña (97).

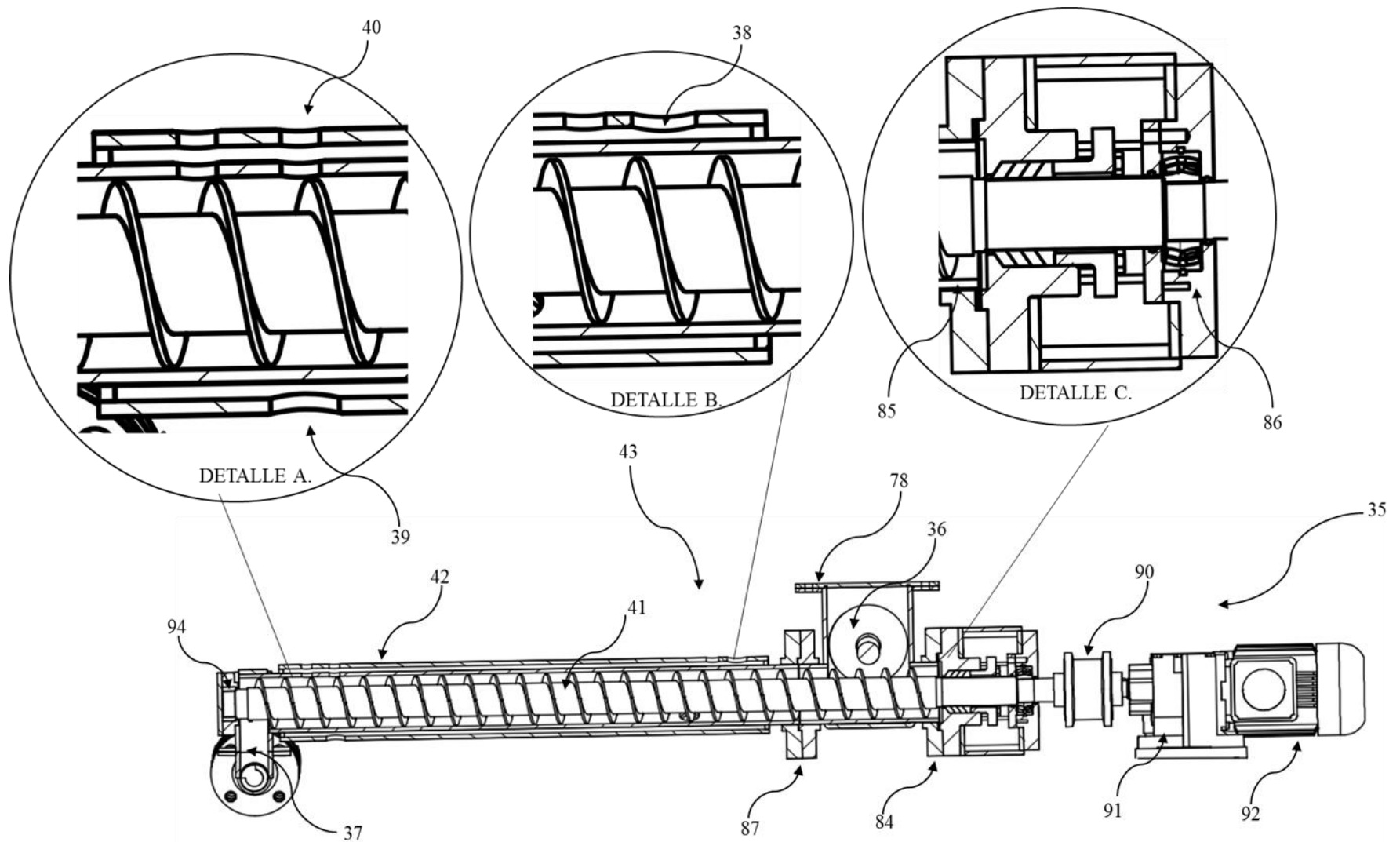


- Motorreductor (32 y 31): Motor eléctrico de la marca Flender Z38-M100L1-4, potencia de 4.0 Hp, trifásico, el engranaje es de tipo helicoidal de dos etapas, 220/440V, 1750 rpm con relación de reducción de 5.55/1. El variador de velocidad permite controlar la velocidad angular del motor en un rango de 0 a 300 rpm.

Descripción de sección de tratamiento termoquímico (35): En esta zona, se lleva a cabo el tratamiento que involucra inyección de vapor saturado en un rango de temperatura de 120°C a 160°C, esta zona está presurizada a la presión del vapor saturado de la mezcla, la biomasa prensada ingresa por la salida del cono de compresión (6) y se descarga en la sección de tratamiento mecánico. La descripción de esta zona se llevará a cabo mostrando su diseño en la Figura 65.

Está compuesta de un tornillo sin fin de transporte (41), una carcasa (X9), una chaqueta de calentamiento (42), y zona de descarga de biomasa (37). Acoples al motor y sello, así como resistencias eléctricas sobre la carcasa, dos sensores de temperatura y presión.

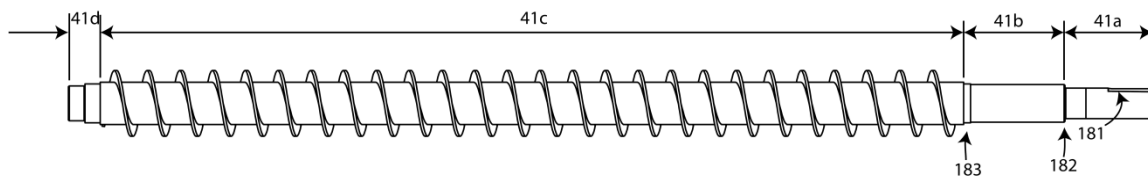
Figura 65: Diseño de la zona de tratamiento termoquímico del pretratamiento termomecánico.



3.3.1.5. Descripción del tornillo sin fin de transporte (41): Tiene una longitud total de 1,244 m y se puede dividir principalmente en cuatro secciones las cuales se muestran en la

3.3.1.6. Figura 66 como 41^a, 41b, 41c y 41d

Figura 66: Tornillo sin fin de la zona de tratamiento termoquímico (41).



El tornillo tiene una primera sección (41a) esta sección del eje tiene un diámetro de 0,035 m y una longitud de 0,102 m, en el extremo se encuentra el canal (181) de ensamble al motor el cual tienen una longitud 0,053 m, un ancho de 0,01 m y una profundidad de 0,005 m, en el otro extremo (182) se encuentra situado el rodamiento (86) y el acople (90). Seguidamente, hay una segunda sección (41b) cilíndrica de 0,043 m con una longitud de 0,116 m donde está situado el sistema del sello (126) y prenoestopa (187).

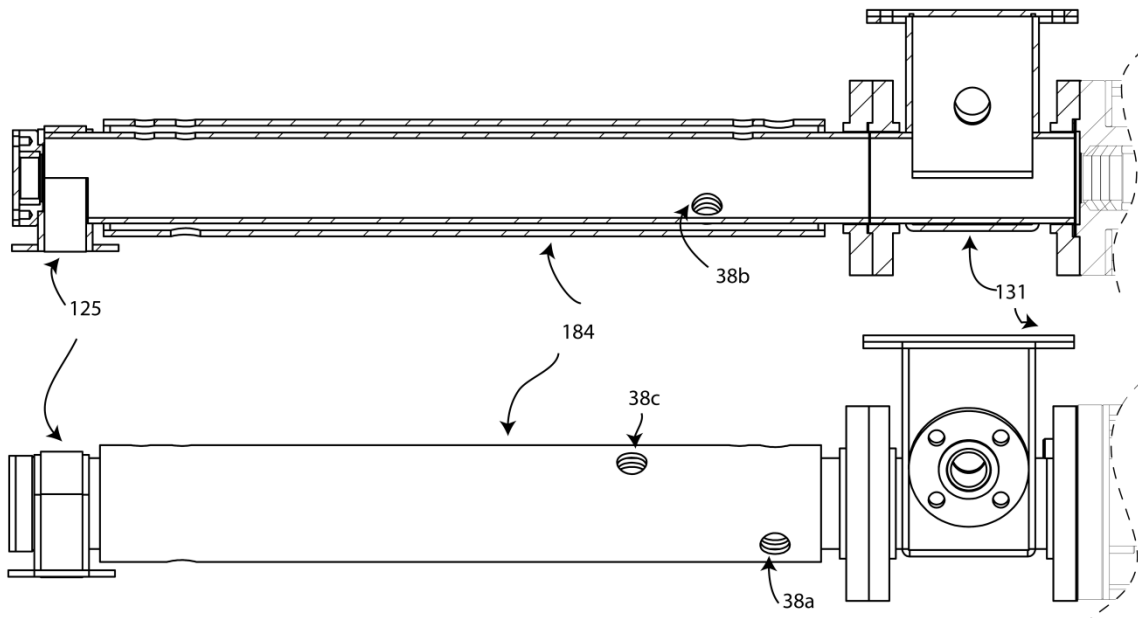
La tercera sección (41c) del tubo es el cuerpo del sinfín con hélice, tiene una longitud de 0,990 m, tiene un diámetro de 0,075 m hasta la hélice y 0,048 m de diámetro interno del eje, con un paso de 0,038 m y un total de 26 crestas. La cuarta sección del tornillo sin fin (41d) tiene un diámetro de 0,040 m, longitud de 0,019 m, esta sección no tiene hélice, la biomasa finaliza su transporte y pasa a la siguiente sección, en el extremo final se soporta en el buje (94) el cual mantiene el sin fin alineado y el cual permite que el eje gire de forma libre y sin fricción.

3.3.1.7. Descripción de carcasa de la zona de tratamiento termoquímico:

La carcasa de la zona de tratamiento termoquímico cuenta con las siguientes

secciones: Pieza de ensamble con el cuerpo de alimentación (131), Zona de calentamiento e inyección de vapor (tratamiento termoquímico) (184) y zona de conexión entre la sección de tratamiento termoquímico y la sección de tratamiento mecánico (125):

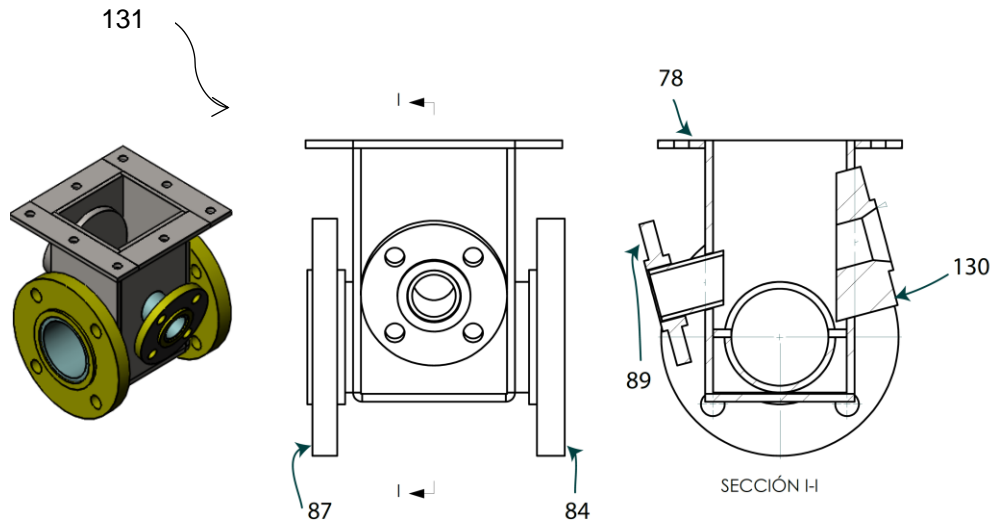
Figura 67: Carcasa de la zona de tratamiento termoquímico (35).



- **Pieza de ensamble de la zona de tratamiento termoquímico con el cuerpo de alimentación (131).**

Según como se observa en la Figura 70, el receptáculo (131) tiene forma de cubo de dimensiones 0,260 m de alto, 0,207 m de ancho y 0,196 de largo. La parte interna del receptáculo tiene forma de U, de manera que el tornillo sin fin pasa a través de este sistema en la parte inferior y la biomasa prensada cae en la parte superior de las hélices del tornillo. Está delimitado con cinco bridas, una brida (84) que lo une a la brida de porta rodamiento (126), otra al cuerpo del sin fin de transporte (87), otra al cuerpo de alimentación (130), otra al sistema de prensado de la alimentación (89) y una superior 78.

Figura 68: Pieza de ensamble entre la zona de tratamiento termoquímico y zona de tratamiento mecánico (131).



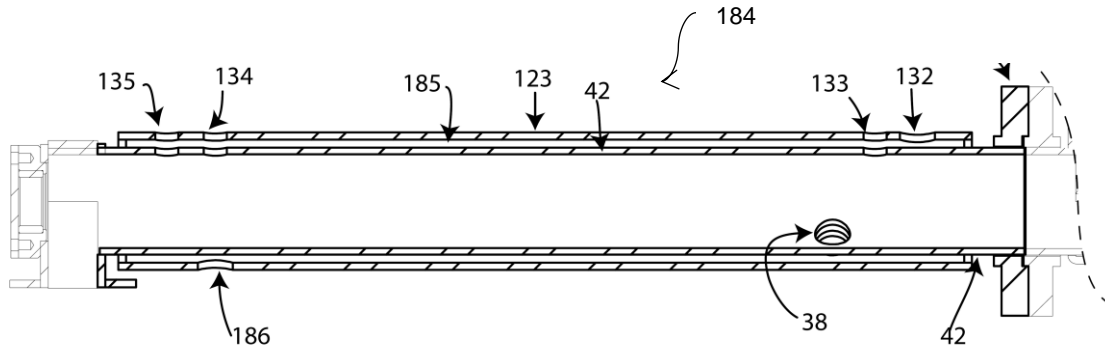
Las bridas (84) y (87) tienen un diámetro de 0,191 m y un diámetro interno pasante de 0,091 m, el sello entre las bridas es de politetrafluoroetileno con diámetro externo de 0,108 m y 0,091 m de diámetro interno. Las bridas (130) y (89), tienen un diámetro externo de 0,115 m, el eje de las dos bridas es colineal con el eje del sistema de alimentación que tiene un ángulo de 15° con la horizontal. La tapa de esta pieza de ensamble (78) es de forma cuadrada de lámina de grosor de 0,006 m, mide 0,196 m de largo y 0,196 m de ancho, tiene 3 orificios pasantes en cada lado, para un total de 8 orificios de 0,012 m de diámetro.

- **Cuerpo del tornillo sin fin (184) de la zona de tratamiento termoquímico.**

Tiene forma tubular, compuesto de dos cilindros concéntricos, el de menor diámetro (42) es donde reside el tornillo sin fin (41c) y el espacio entre el cilindro (42) y (123) es la chaqueta (184) por donde circulará el vapor saturado. El cilindro

(42) tiene una longitud de 0,816 m, diámetro de 0,089 m y el externo (123) una longitud de 0,705 m y un diámetro de 0,114 m; ambos tubos son de grosor 0,011 m, la chaqueta empieza a 0,043 m del inicio del cilindro (42). El tubo (42) está unido a una brida (87) deslizante que soporta 1,034x106 Pa de presión en acero inoxidable de 0,076 m de diámetro.

Figura 69: Cuerpo del sin fin de la zona de tratamiento termoquímico (184).



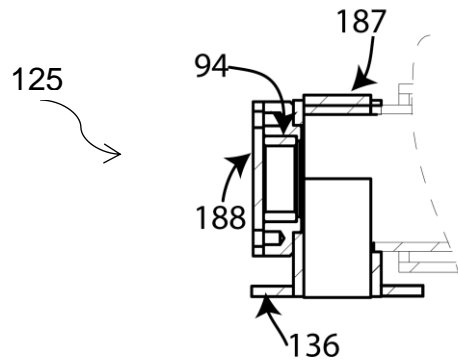
El tubo (123) tiene 3 orificios (38) que se pueden visualizar de mejor manera en la Figura 67, tienen una unión de 0,013 m de diámetro por medio de los cuales ingresará vapor al interior al cilindro (42), las uniones van desfasadas 120° entre ellas, la primera (38a) está ubicada a 0,045 m del inicio de la brida (87), la segunda (38) a 0,115 m y la tercera (38c) a 0,185 m.

En la parte superior del cilindro tiene cuatro orificios con uniones (132, 133, 134 y 135), una primera unión en el orificio (132) a 0,045 m de la brida (87) con diámetro de 0,013 m, por este orificio ingresa el vapor a la chaqueta, una segunda unión en el orificio (133) para conectar un sensor de temperatura y presión a la chaqueta de calentamiento de diámetro de 0,006 m, una tercera unión en el orificio (134) a 0,625 m de la brida (87) de 0,006 m de diámetro donde se conecta un sensor de presión interna del cilindro (42) y otra unión en el orificio (135) de las mismas características que está ubicada a 0,665 m para el sensor de temperatura. Hay otro orificio (186) a través del cual salen los condensados de la chaqueta de calentamiento.

Pieza de conexión entre la sección de tratamiento termoquímico y la sección de tratamiento mecánico (125),

- Figura 70.

Figura 70: Pieza de conexión entre la zona de tratamiento termoquímico y la zona de tratamiento mecánico (125).

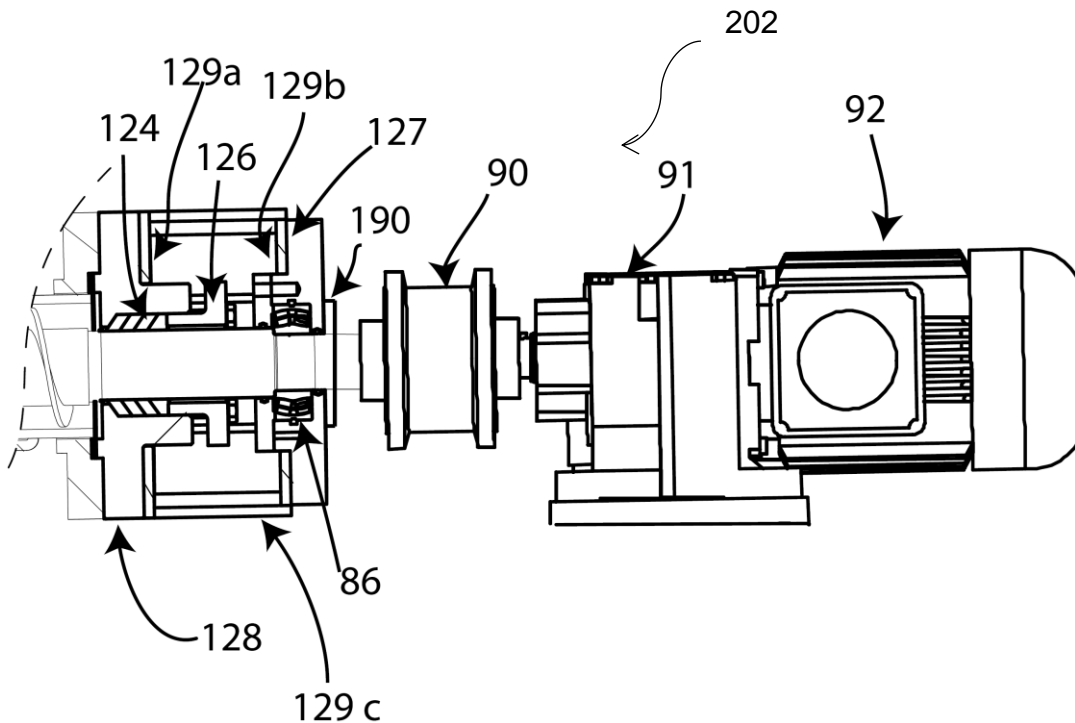


El extremo final de la sección (184) tiene una abertura desde el eje hasta su parte inferior con una longitud de 0,041 m, esta zona está rodeada por una carcasa (187) en forma de triángulo con punta superior redondeada con del diámetro del cilindro (42), la base de la carcasa tiene una longitud de 0,130 donde hay una brida (136) de conexión con la sección del tratamiento mecánico; la brida es de forma rectangular, su lado más largo externo mide 0,180 m, el lado interno mide 0,130 m, el lado más corto externo mide 0,104 m y el lado interno mide 0,054 m, en los lados largos hay cuatro orificios y en los lados más cortos hay tres orificios para un total de 10 orificios de 0,010 m de diámetro.

El extremo final de la sección de tratamiento termoquímico tiene un buje de bronce (94) donde se apoya y gira el eje del tornillo sin fin de transporte y una tapa (188) en forma circular de grueso de 0,006 m, un diámetro de 0,089 m, con 6 orificios pasantes de 0,010 m de diámetro ubicados en circunferencia concéntrica de diámetro de 0,072 m, con ángulo entre ellos de 60°.

3.3.1.8. Descripción del sistema de transmisión de energía mecánica de la zona de tratamiento termoquímico: En esta zona se describirán las piezas que aseguran la rotación del eje del tornillo (41) asegurando que no haya fugas de vapor del sistema. Sobre la sección (41b) del tornillo sin fin (41), se ubica una prenoestopa en donde está ubicado el sello, en la zona (41a) se encuentra el acople araña que engrana el sin fin al motor.

Figura 71: zona de transmisión de energía mecánica de la zona de tratamiento termoquímico.



- Brida soporte sello (128): Esta brida contiene en su interior el sello cónico (124). Esta brida tiene un diámetro exterior de 0,191 m, espesor de 0,025 m, una zona de diámetro 0,100 m de diámetro externo de espesor de 0,031 m y un orificio de 0,063 m de diámetro interno que atraviesa la brida, para una espesor total de la brida de 0,060m, incluyendo el macho de la brida.

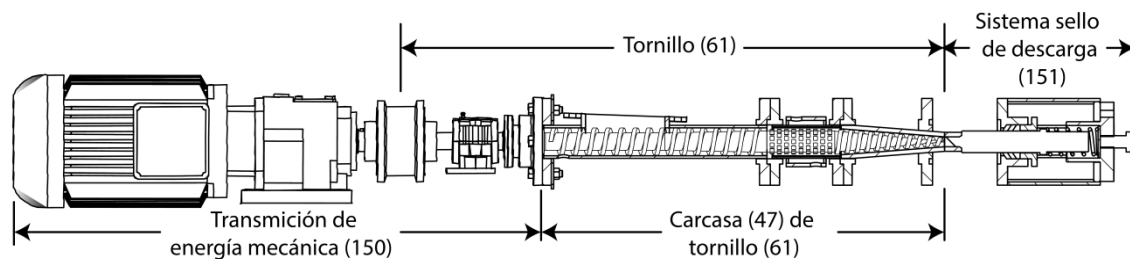
- Sello cónico (124): El material del sello es Politetrafluoroetileno, diámetro externo de 0,063 m y un diámetro interno de 0,043 m, con una longitud de 0,038 m.
- Preñoestopa (126): El preñoestopa va ajustado dentro de la brida soporte sello (128) y su función es graduar la presión sobre el sello (124) sobre el eje del tornillo (41b) y contra la brida soporte de sello (128). El preñoestopa (126) tiene un diámetro exterior de 0,102 m, espesor de 0,013 m, una zona de diámetro 0,063 m de diámetro externo y espesor de 0,024 m y un orificio de 0,048 m de diámetro interno que atraviesa la brida, para un espesor total de la brida de 0,037 m.
- Rodamiento de rodillos a rótula (86): con un diámetro interno de 0,035 m, un diámetro externo de 0,072 m y una longitud de 0,023 m. Referencia: 22207E, de la marca SKF.
- Pieza de conexión (129): Esta brida conecta a brida (128) con la brida (127), está compuesta de dos láminas (129a y 129b) de grosor 0,006 m en forma de círculo, de diámetro externo de 0,178 m y diámetro interno de 0,110 m, la lámina (129b) que va unida a porta rodamiento (127) tiene 5 orificios pasantes de diámetro de 0,016 m y la lámina (129a) que se une a la brida de la preñoestopa (128) tiene cuatro orificios pasantes de diámetro de 0,020 m; las dos láminas están unidas por medio de cuatro láminas (129c) de longitud de 0,079 m y 0,085 m de ancho que se redondearon para formar un diámetro interno de 0,178 m.
- Porta rodamiento (127): Esta pieza tiene la función de situar el rodamiento, tiene una primera sección de diámetro externo de 0,177 m, 0,022 m longitud, orificios pasantes de 0,017 m de diámetro y otra sección coaxial de 0,110 m de diámetro y 0,010 m de longitud, tiene una cavidad coaxial de 0,072 m de diámetro y 0,024 m de longitud en donde se sitúa el rodamiento y un orificio pasante coaxial de 0,036 m de diámetro donde está el eje del tornillo sin fin con seis orificios

pasantes de 0,008 m de diámetro, para ajustar el porta rodamientos con la tapa (190). El porta rodamiento tiene una tapa (190) de forma circular que asegura el porta rodamiento, tiene diámetro de 0,110 m, un espesor de 0,012 m, un orificio pasante de 0,036 m de diámetro por donde pasa el eje del tornillo sin fin y tiene seis orificios de 0,001 m de diámetro para su sujeción a la pieza de enlace del sistema (129).

- Acople (90): El acople es de iguales características al acople (34) de la zona de alimentación, la única diferencia radica en que el diámetro del eje en el cual va anclado es 0,035 m.
- Motorreductor (31 y 32): Debido a que el sin fin de tratamiento termoquímico solo debe transportar la biomasa, el motor que se seleccionó fue de 0,5 Hp, referencia R07DRS71S4, de marca SEW Eurodrive, con una velocidad nominal de 1700 rpm y con una velocidad de salida de 92 rpm.

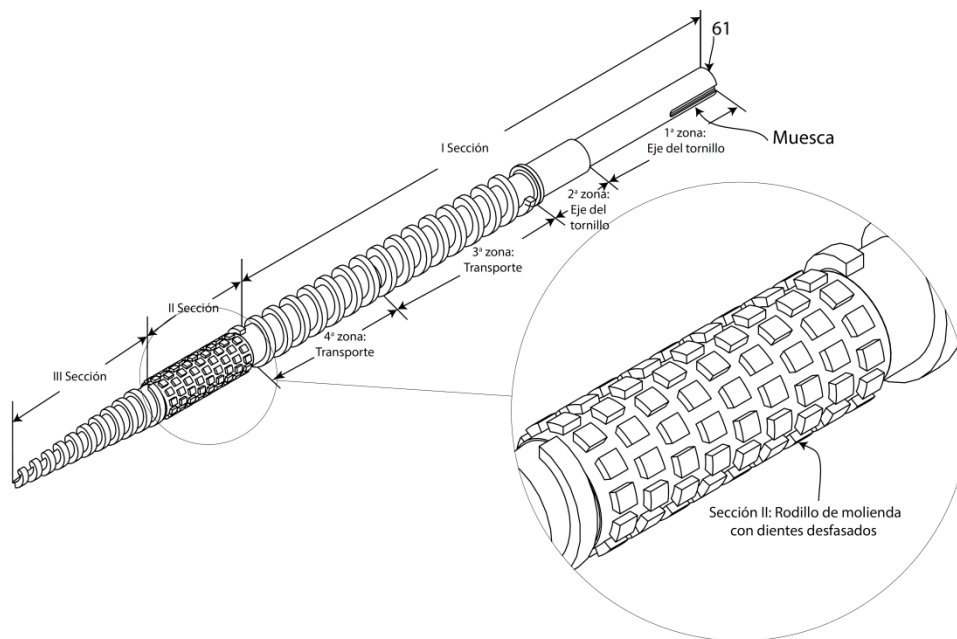
Descripción de sección de tratamiento mecánico (44): Esta zona está compuesta de un tornillo sin fin de transporte - prensado-molienda-descarga (61), carcasa (47) del tornillo (61), el sello de la zona de descarga (151) y transmisión de energía mecánica (150), tal como se ilustra en la **3.3.2. Figura 72.**

Figura 72: Configuración de la sección de tratamiento mecánico.



Descripción del tornillo sin fin de transporte - prensado – molienda – descarga (61): Está conformado por tres secciones principales, las cuales se enroscan para unir las entre sí en dirección contraria al giro del motor, el tornillo sin fin (61) se muestra en la Figura 73.

Figura 73: Tornillo (61) de zona de tratamiento mecánico con zoom de zona de molienda.



Sección I - 1ª zona: en esta zona residen el acople (97) de tipo araña (Figura 17) y la chumacera (102), tiene un diámetro de 0,025 m y 0,115 m de longitud, tiene una muesca de 0,051 m de longitud, 0,003 m de profundidad y 0,006 m de ancho en donde va anclado el acople (97).

Sección I - 2ª zona: diámetro 0,030 m y de 0,092 m de longitud, en esta zona se aloja el sistema de sello y prenoestopa (101), pieza que se une con la carcasa (47) del tornillo sin fin.

Sección I - 3ª zona: 0,178 m de longitud, con diámetro interno de 0,025 m y diámetro de hélice de 0,039 m, en esta zona el sin fin recibe la biomasa que proviene de la zona termoquímica, transportándola hacia la zona de prensado (4ª zona).

Sección I – 4a zona: inicia con un diámetro interno de 0,025 m, el ángulo entre los dos lados del cono interno mide 2,3° (

Figura 75, c), un diámetro interno final de 0,031 mm, mide una distancia de 0,150 m, el paso es constante y mide 0,020 m; en el extremo final de esta sección del tornillo se encuentra la rosca ordinaria al interior del tornillo sin fin tipo hembra, de 0,030 m de longitud y 0,016 m de diámetro. Debido a un aumento gradual del diámetro interno del tornillo, la biomasa es prensada antes de su ingreso a la zona de molienda con el fin de que la molienda sea más efectiva (Desfibrilación interna)

Sección II: sitio donde se realiza la molienda en conjunto con la carcasa (47, sección II), compuesta por un rodillo con dientes desfasados de geometría similar a la zona de cizallamiento descrita en el capítulo 2. El diseño original de esta zona se muestra en la

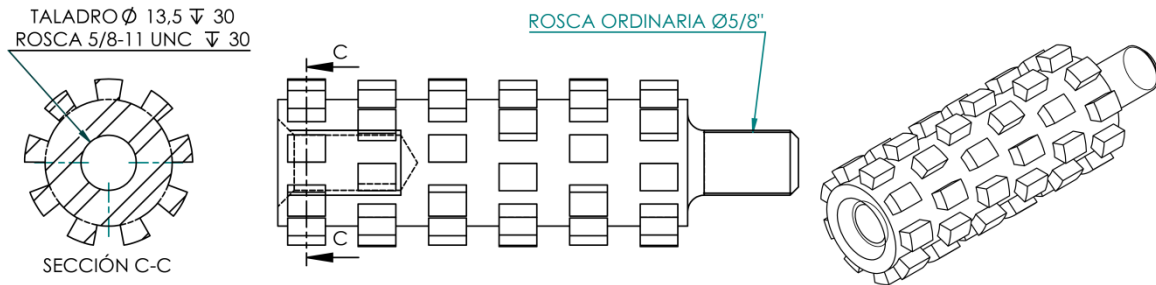
Figura 73, pero la biomasa no podía pasar a través de la zona, por lo que se diseñó con menos dientes, tal como se describe a continuación y se muestra en la

Figura 74.

El rodillo tiene una longitud de 0,100 m, un diámetro externo de 0,036 m, tiene 6 filas de dientes a lo largo del rodillo y 9 dientes por cada fila, cada fila de dientes está desfasada 20° de la fila anterior, las filas están separadas por una distancia de 0,008 m, cada diente de cada fila está separado por una distancia de 0,0075 m, cada diente tiene forma de triángulo truncado, miden 0,0068 m de ancho en su

superficie externa y el vértice del triángulo daría en el eje del tornillo sin fin, mide 0,0092 de largo y tienen 0,007 m de profundidad.

Figura 74: Detalle de la sección de molienda del tornillo (61).



En el extremo del rodillo hay una rosca ordinaria que mide 0,027 m de longitud tipo macho y tiene 0,016 m de diámetro, e interiormente en el otro extremo una rosca ordinaria de 0,027 m de longitud tipo hembra y 0,016 m de diámetro. Esta sección se enrosca con la sección del tornillo anterior (Sección I) y con la sección de tornillo de descarga (Sección III), se diseñó roscado para que fuera posible la utilización de diferentes rodillos de molienda en el mismo sistema.

Sección III: La sección de descarga tiene una longitud total de 0,187 m y 0,027 m de rosca ordinaria de 0,016 m de diámetro, esta sección tiene forma de cono, el cono externo forma un ángulo de $9,23^\circ$ con vértice en el final del cono (

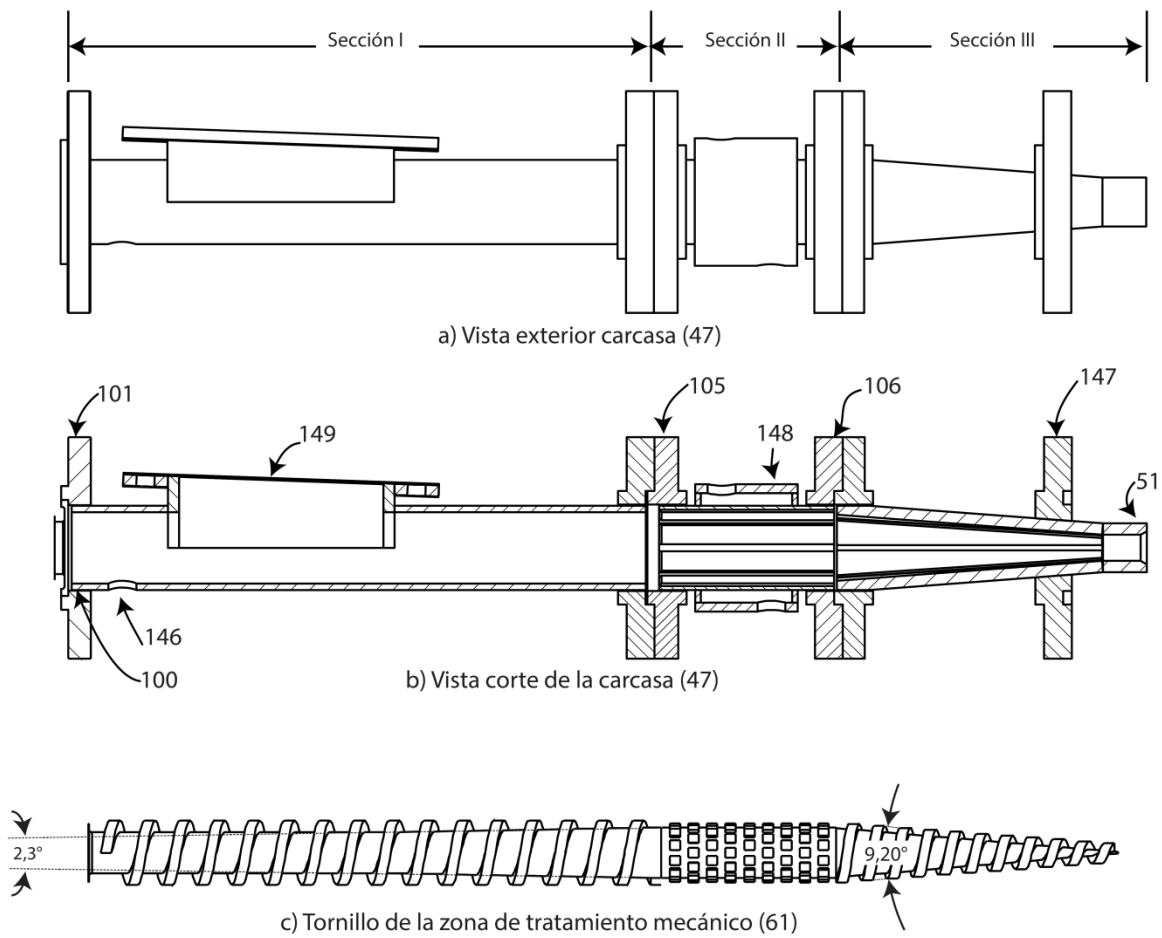
Figura 75, c), forma de cono truncado, el diámetro mayor mide 0,036 m y el diámetro menor 0,011 m, el espesor de la hélice es 0,006 m y el paso es de 0,015 m.

Descripción de la carcasa (47) del tornillo sin fin (61): Está compuesto de tres compuesto de tres secciones: sección I que cubre la sección I (Zona 3ª:

Transporte y 4ª: Prensado) del tornillo sin fin (61), una sección II que es la carcasa que cubre la sección II (molienda) y una sección III que cubre la sección III de descarga en forma de cono, según como se muestra en la

3.3.2.1. Figura 75.

Figura 75: Carcasa (47) del tornillo sin fin (61): a) Vista externa de la carcasa, b) Vista interna de la carcasa por medio de un corte transversal y c) Tornillo sin fin de molienda (61).



Sección I: cubre la parte del transporte y prensado del tornillo sin fin (61), tiene una longitud de 0,328 m y un diámetro externo del tubo de 0,048 m de grosor de 0,004 m, el espacio de ingreso de biomasa (149) se encuentra a una longitud de 0,055 m del inicio del tubo en la parte superior, la entrada tiene una longitud de 0,130 m y tiene una profundidad de 0,024 m. Tiene una brida al inicio del tubo (101, tipo macho) de diámetro de 0,127 m y 0,015 m de longitud que ensambla la sección de transporte y prensado con el sistema de acople al motor y otra brida en el extremo final (100) que lo conecta con la carcasa de la zona de molienda. Cerca al extremo proximal (100) hay un orificio (146) para la salida de condensados del sistema que se redirecciona al condensador, este orificio tiene una unión de 0,006 m de diámetro.

Sección II - Carcasa de la sección de molienda: tiene una longitud de 0,112 m está compuesto de un tubo de 0,005 m de grosor, el cual está ranurado interiormente con ocho ranuras a lo largo del tubo, las ranuras tienen 0,002 m de profundidad y 0,003 m de ancho. La biomasa prensada pasa entre los dientes del rodillo de molienda (61: Sección II) y las ranuras de la carcasa de molienda, la biomasa es obligada a cambiar de dirección pasando por las aristas de los dientes donde es cortada, también se dan cortes de biomasa por el sistema de prensado del material lo cual involucra cortes del material a escala nanométrica.

La sección II, también tiene una chaqueta de enfriamiento (148) de la carcasa de la sección de molienda, es necesaria debido al alto grado de calentamiento que se da a medida que la biomasa pasa a través del sistema de molienda, ya que las fuerzas de rozamiento y corte a las que la biomasa es sometida aumentan la temperatura del material, si la temperatura no es controlada con un sistema de enfriamiento, causa que la biomasa se queme y obstruya el flujo generando un tapón que incrementará el amperaje y frenará el motor finalmente.

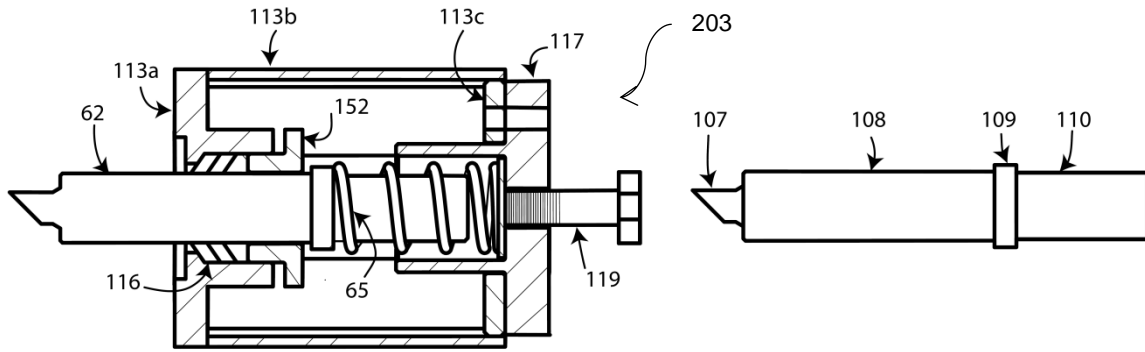
Esta chaqueta (148) está conformada entre el tubo de molienda y un tubo exterior de diámetro de 0,073 m y tiene dos orificios, con unión de 0,006 m de diámetro.

La sección II se ensambla con la sección I mediante una brida deslizante (105, tipo macho) de 0,038 m de diámetro de 0,021 m de longitud y a la sección III con otra brida (106, tipo hembra) de iguales características.

Sección III - Cono de descarga: Este cono cubre la sección de descarga del tornillo sin fin, tiene una longitud 0,152 m, un diámetro mayor externo de 0.048 m y en el otro extremo un diámetro de 0,028 m, el extremo de mayor tamaño está unido a un cilindro de longitud de 0.026 m, el cono está anclado en el extremo de mayor diámetro a una brida tipo macho de 0.022 m de espesor, que une el cono de descarga a la brida de la carcasa de molienda, y tiene otra brida tipo hembra de 0,021 m que se une con una brida del tanque flash, a 0,093 m de distancia de la brida en el extremo de mayor diámetro, tiene ranuras de las mismas características de la sección II. Las dos bridas son deslizantes de acero inoxidable clase 150 lb, tienen un diámetro de 0.038 m, cada brida tiene cuatro agujeros para sujetar los tornillos de unión.

3.3.2.2. Descripción del sistema de sello en la salida de la biomasa del equipo (203): El sistema de sello no permite la despresurización del equipo y permite la salida continua de biomasa, consiste en un pistón conectado a la salida del cono de descarga, el cual es desplazado por la fuerza que ejerce un resorte. La biomasa que sale del cono, debe vencer la fuerza necesaria para comprimir el resorte y moverlo hacia atrás permitiendo la salida de biomasa al tanque flash de manera continua sin fugas de vapor

Figura 76: Sistema de sello de salida de la biomasa del equipo (203).



- El pistón (62): tiene forma cilíndrica y está ubicado colinealmente con el eje del tornillo sin fin de molienda (61), tiene longitud total de 0,210 m dividida en cuatro secciones: el extremo que coincide dentro del cono de descarga (107) tiene un diámetro de 0,015 m y 0,024 m de longitud, este extremo tiene un chaflán de 45° que permite la salida de la biomasa continuamente sin despresurizar el equipo a medida que el pistón se va desplazando, en la siguiente sección (108) el pistón tiene un diámetro de 0,032 m y una longitud de 0,115 m, esta zona ingresa dentro del tanque flash (66) y actúa como vástago del pistón, la siguiente sección (109) tiene un diámetro de 0,038 m y una longitud de 0,010 m, cumple la función tope del pistón, que no permite que el pistón sea desplazado más allá de la distancia requerida, seguidamente una sección (110) de 0,062 m de longitud y 0,030 m de diámetro, en esta zona se situará el resorte (65) del sistema de prensado.

- Pieza de conexión (113) del sistema: Está compuesto de dos bridas (113a y 113c), una que lo conecta (113a) al tanque flash y otra (113c) que va ajustada al soporte del pistón (117), las dos bridas están unidas por medio de cuatro láminas curvas soldadas (113b) alrededor de la circunferencia exterior de cada brida. La brida (113a) que conecta al sistema de prensado con el tanque flash tiene un diámetro de 0,127 m, tiene una perforación a lo largo de su eje de 0,050 m de diámetro, tiene un espesor de 0,045 m dividido en dos zonas, una de longitud de 0,015 m y 0,127 m de diámetro, donde van sujetados los tornillos que unen la pieza con la brida del tanque flash y otra zona de 0,030 m de largo y 0,061 m de diámetro, donde van sujetados los tornillos que ajustan el sello del pistón. La brida

(113c) que une el soporte de prensado y la base del resorte (117) van unidos mediante 5 tornillos, tiene un diámetro de 0,117 m y un diámetro interno de 0,060 m.

- Base del resorte (117): Una brida de diámetro de 0,116 m y 0,020 m de espesor unida a un cilindro perforado de 0,059 m de diámetro externo, 0,048 m de diámetro interno y una longitud de 0.050 m. La brida va perforada en el centro con una rosca de 0,034 m de diámetro para ajustar el tornillo (119) que gradúa la presión ejercida a la biomasa que está saliendo del sistema.

- Resorte (65): El resorte tiene un diámetro externo de 0,0419 m, un diámetro interno de 0,0324 m, un diámetro de alambre de 0,0005 m y un paso de 0,00167 m fabricado en acero 1070.

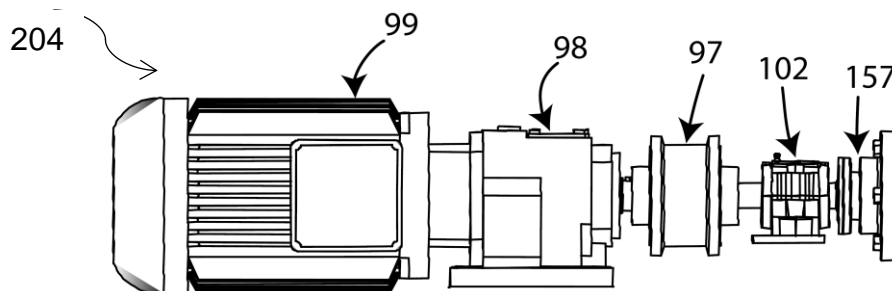
- Preñoestopa (152) y sello (153): El sello (65) que asegura que no hayan fugas de vapor en el sistema de prensado es de tipo gland, el cual consiste en un sello cónico, que es ajustado por medio de una preñoestopa (152), la cual encaja y está ajustada a la brida de conexión (113a) con tornillos según se requiera, estos tornillos son ajustados para presionar el sello cónico y asegurar la completa adhesión entre el pistón (63) y el sello (65) y entre el sello (65) y la brida (113a). La preñoestopa (152) tiene un grosor total de 0.025 m, un diámetro mayor de 0.072 m, con un espesor de 0.008 m y una sección de diámetro de 0.050 m de diámetro externo, con un orificio que atraviesa la preñoestopa de 0.033 m de diámetro.

3.3.2.3. Descripción del sistema transmisión de energía mecánica a la sección de tratamiento mecánico (204): El sistema de transmisión de energía mecánica está compuesto por un sistema de sello (No deben haber fugas de vapor entre el eje giratorio y la brida que sostiene el sello), un buje de bronce, una chumacera, un acople tipo araña y el motor con reductor y variador de velocidad.

Este sistema de transmisión debe resistir el alto torque requerido y asegurar el sello de vapor. Inicialmente, el sistema diseñado no funcionó, el cual tenía el mismo sistema de sello de la zona termoquímica, pero la zona termoquímica no se somete a altos torques, sino que el torque requerido es para el transporte de la biomasa. De esta manera, se describirá el sistema de sello según como fue modificado.

- El sistema de sello (157): está compuesto de una brida (101) que se une con la carcasa del tornillo sin fin (47), un sello (153) de cordón de politetrafluoroetileno alrededor del eje (61) en el interior de la brida (101), una prenoestopa (156) que gradúa la presión contra el sello (153) y un buje de bronce (154) el cual se encuentra dentro de la brida (101) seguido del sello (153).

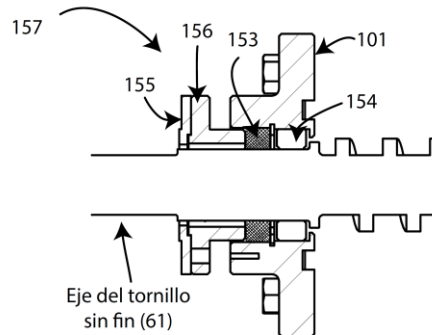
Figura 77: Sistema de transmisión de energía mecánica a la zona de tratamiento mecánico (204).



La brida (101, tipo hembra) que se une con la carcasa del tornillo sin fin (47), tiene un diámetro de 0,127 m con una longitud de 0,015 m y una sección contigua coaxial de 0,075 m de diámetro y 0,021 m de longitud, con un orificio pasante coaxial de 0,047 m de diámetro. El sello (153) es de tipo cordón cuadrado de 0,007m x 0,007 m, la prenoestopa (156) tiene un diámetro de 0.127 m, ajustada por medio de tornillos y la tapa (155) tiene un grosor de 0,015 m y la sección que presiona el sello tiene un espesor de 0.026 m. El buje de bronce (153) tiene un

diámetro interno de 0,030 m. un diámetro externo de 0,037 m y un espesor de 0.015 m.

Figura 78: Sistema de sello del eje del tornillo (61).



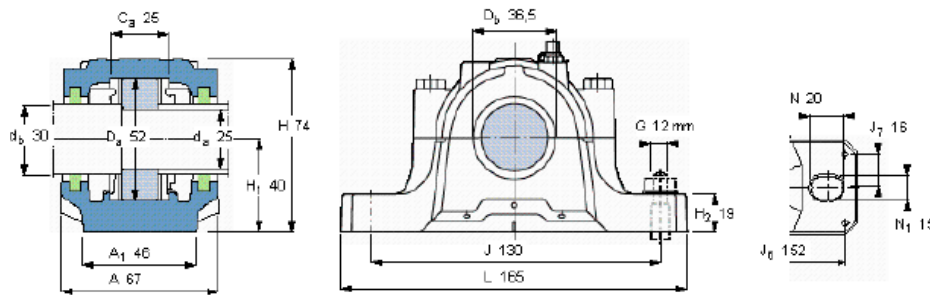
- Soporte para rodamiento y rodamiento (102): El soporte para rodamiento es comercial con referencia SNL-205 TS-22205, hacen parte de la pieza el manguito de fijación, tuerca estriada y arandela de seguridad, se pueden apreciar las especificaciones del soporte del rodamiento en la Acople tipo araña (97): El acople permite que se realice el engranaje con el eje del motor (99), es de iguales características del acople (34) de la sección de alimentación, la única diferencia es el diámetro interno del acople, el cual es de 0,025 m, Figura 64.
- Motor-reductor (99-98): Motor eléctrico de la marca Flender Z38-M100L1-4, potencia de 4.0 Hp, trifásico, el engranaje es de tipo helicoidal de dos etapas, 220/440V, 1750 rpm con relación de reducción de 5.55/1. El variador de velocidad permite controlar la velocidad angular del motor en un rango de 0 a 300 rpm.

Figura 79.

- Acople tipo araña (97): El acople permite que se realice el engranaje con el eje del motor (99), es de iguales características del acople (34) de la sección de alimentación, la única diferencia es el diámetro interno del acople, el cual es de 0,025 m, Figura 64.
- Motor-reductor (99-98): Motor eléctrico de la marca Flender Z38-M100L1-4, potencia de 4.0 Hp, trifásico, el engranaje es de tipo helicoidal de dos etapas,

220/440V, 1750 rpm con relación de reducción de 5.55/1. El variador de velocidad permite controlar la velocidad angular del motor en un rango de 0 a 300 rpm.

Figura 79: Soporte del rodamiento de pie de dos piezas, serie SNL para rodamientos de agujero cilíndrico, con obturaciones estándar Ref. SNL-205 TS-22205.



3.3.3. Descripción del sistema recibo del material y despresurización del equipo.

3.3.3.1. Descripción del tanque flash (66): La salida de la biomasa se da en forma continua o por medio de pulsos continuos con explosiones que son reguladas por medio de las condiciones de operación, está compuesto de la tapa de recibo de material, el cuerpo del tanque y la tubería que conduce los vapores hacia el condensador. El tanque está ubicado a 0,289 m del piso, medidos desde la parte más baja del tanque.

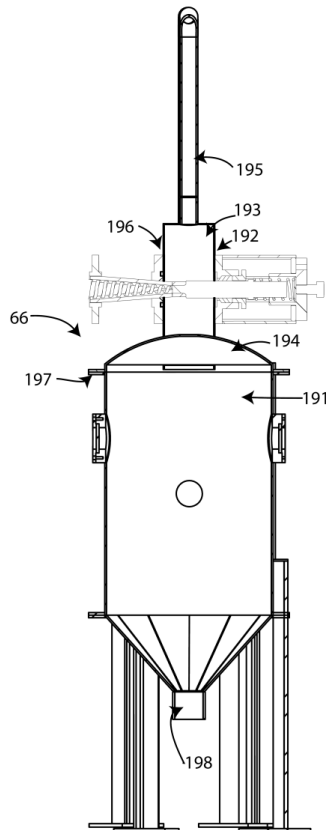
La tapa de recibo de material (194), tiene un domo (193) en el cual van ajustadas la brida final (196) del cono de descarga y la brida del sistema de prensado (192). La tapa (194) está conectada al cuerpo (191) del flash mediante una brida (197) la cual tiene un diámetro interno de 0,323 m y un diámetro externo de 0,384 m, tiene 10 orificios pasantes de 0.010 m de diámetro, la lámina tiene un grosor de 0.005 m

El cuerpo del cilindro (191) tiene un diámetro de 0,323 m y una altura de 0,450 m, en su base tiene un cono de diámetro 0.060 m de diámetro en el fondo y una

altura de 0,322 m, donde está conectada una válvula de bola (198) de 0.060 m de diámetro.

En la parte superior del domo (193) está conectado a una tubería (195) de 0,013 m de diámetro y conecta a la parte superior del condensador.

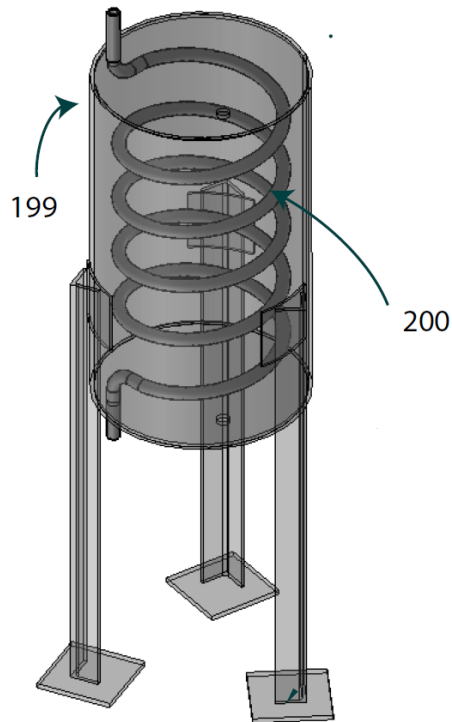
Figura 80: Tanque flash (66)



3.3.3.2. Descripción del condensador (199)

Está compuesto de un cilindro de 0,460 m de alto y 0,273 m de diámetro, internamente tiene un espiral (200) de tubo inoxidable 0,016 m de diámetro, un diámetro de hélice de 0.200 m y un paso de 0,080 m.

Figura 81: Condensador



3.4. CONSIDERACIONES ADICIONALES CON RESPECTO AL EQUIPO DE PRETRATAMIENTO.

3.4.1. Servicios: Vapor: Para el suministro se compró un calderín de capacidad de 25L de agua de fabricación local, el cual se calienta por medio de resistencias eléctricas que alcanza una temperatura máxima de 140°C y 37 psig. Así mismo, fue instalada la tubería desde la línea de la caldera de la Escuela de Ingeniería Química hasta el RPTM, para el suministro de vapor al equipo a una temperatura de 140-160°C.

Electricidad: Se requiere de un suministro del enchufe con tensión eléctrica de 220V y neutro, el cual está conectado a 110V. Así mismo, debe soportar un consumo máximo de 13 A.

Agua de enfriamiento: Se utilizó un baño de enfriamiento, el cual tiene una bomba de recirculación de agua, la cual pasa a través de las mangueras que la dirigen a la carcasa de enfriamiento de la zona de molienda.

Agua temperatura ambiente: Es necesaria para el suministro constante al calderín.

3.4.2. Sistema de control e instrumentación del equipo: Parte del control del equipo se realizó electrónicamente y de manera manual. Específicamente se controló la temperatura de manera electrónica, se utilizó una válvula solenoide como elemento final de control y los sensores son termocupla ubicadas en la zona de tratamiento termoquímico, el set point se digita en el display del tablero de control. El control del agua de enfriamiento de la zona de molienda es manual, así como el control del amperaje especialmente de la zona de tratamiento mecánico.

Figura 82: Tablero de control



1	Pantalla táctil, donde pueden encenderse y seleccionar las rpm a utilizar para el motor de alimentación y el motor de molienda. Así mismo, muestra la temperatura de las tres termocuplas (inicial termoquímico, final termoquímico y molienda), la presión de la zona inicial y final de la zona termoquímica.
2	Amperaje, voltaje del sinfín de Alimentación y Pretratamiento Mecánico.
3	Inicio, indica el encendido del equipo

4	Parada de emergencia, bloquea movimiento de motores y suministro de vapor.
5	Reversa motor de Pretratamiento Mecánico.
6	Reversa motor de Alimentación, útil para operaciones de limpieza
7	Dial para rpm de la Tolva.
8	Dial para rpm de Pretratamiento Termoquímico.
9	Amperaje total.
10	Modo de Calentamiento. Vapor o resistencias eléctricas.
11	Reversa motor de Pretratamiento Termoquímico.
12	Reversa motores de la Tolva.

3.5. CONCLUSIONES DEL CAPITULO

- Con base a los resultados experimentales mostrados en el capítulo 2, se diseñó un reactor de pretratamiento termomecánico para operar de manera continua en una sola unidad de proceso, donde la mejor configuración es realizar el pretratamiento termoquímico previo a una refinación mecánica y utiliza el mecanismo de molienda: carcasa ranurada + rodillo con dientes desfasados.
- La zona de alimentación se diseñó de manera que el tapón generado en la salida por medio de la compresión de la zona de alimentación y la fuerza ejercida por el pistón permitan el ingreso continuo de la biomasa sin despresurización del equipo.
- Se planteó la descarga de biomasa con un sistema de cono-pistón que permite mantener presurizado el equipo, este tipo de sello es posible, gracias a la reducción de tamaño y prensado de la biomasa en la zona de molienda, que no permiten en conjunto que el vapor sea liberado al ambiente.

4. COMISIONAMIENTO Y PUESTA EN MARCHA DEL REACTOR DE PRETRATAMIENTO TERMOMECÁNICO (RPTM) CON OPERACIÓN EN CONTINUO.

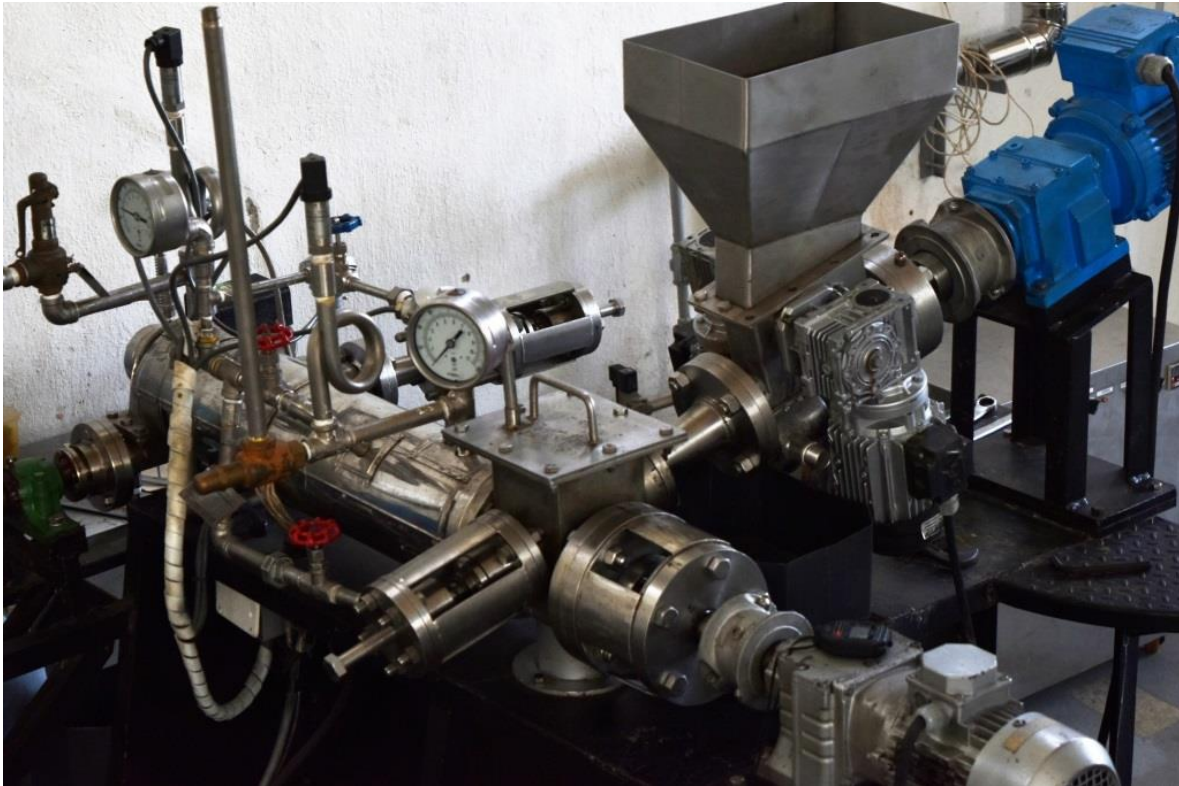
Comisionamiento: consiste en ejecutar de un modo estructurado, eficaz y documentado el conjunto de acciones que se requieren para lograr un arranque efectivo y sin problemas de cualquier planta, a fin de acelerar su entrada en producción con eficiencia y con seguridad, tanto en lo que hace a la integridad de los equipos, como hacia las personas y la producción, estando libre de todo obstáculos o inconvenientes para iniciar las actividades de Puesta en Marcha de la Planta

Puesta en marcha: consiste en verificar que las instalaciones como un todo operan de acuerdo con las condiciones de diseño, procediendo gradualmente a poner las instalaciones en operación paso por paso y de un modo controlado, seguro y confiable hasta que estas alcancen las condiciones normales de operación y la producción se haya estabilizado.

Este capítulo de libro se divide en dos secciones principales:

- Sección 4.1: La etapa de comisionamiento o comisionado del RPTM contiene las actividades que fueron desarrolladas para lograr el correcto funcionamiento del equipo, considerando que es necesario dar a conocer al lector las dificultades presentadas a lo largo de esta etapa y la manera en cómo fueron solucionadas.

Figura 83: Reactor de Pretratamiento Termomecánico (RPTM).



- Sección 4.2: Etapa de puesta en marcha del RPTM, donde se realizaron corridas con el equipo funcionando adecuadamente y se realizó además la caracterización de biomasa pretratada, hidrólisis enzimática, balance de masa del pretratamiento y determinación del tiempo de residencia. Así mismo, debido a que es necesaria una etapa de preparación de la biomasa utilizada en el pretratamiento por medio de una impregnación con ácido sulfúrico diluido, se realizó la respectiva caracterización y balance de masa de este proceso, con el fin de realizar el análisis completo del pretratamiento y conocer el efecto sobre la accesibilidad enzimática del Bagazo de Caña de Azúcar (BCA) pretratado.

4.1. COMISIONADO DEL REACTOR DE PRETRATAMIENTO TERMOMECÁNICO (RPTM) CON OPERACIÓN EN CONTINUO.

El completado mecánico del equipo, comprende el maquinado de las piezas (incluido el soporte del equipo) y ensamble de las mismas según el diseño

mostrado en el capítulo 3 del presente libro, se instalaron los motores de cada una de las zonas, en total cinco instalados: Motor 1 del tornillo alimentación, Motor 2 del tornillo de Tratamiento TermoQuímico (TTQ), Motor 3 del tornillo de Tratamiento Mecánico (TM) y los Motores 4 y 5 para los rodillos de la tolva de alimentación.

Una vez finalizado el completado mecánico, se empezaron a realizar pruebas para comprobar el funcionamiento del equipo. El objetivo de las pruebas realizadas consistía en conocer el funcionamiento real del sistema completo (desde la alimentación hasta el tanque flash) y realizar las modificaciones necesarios para lograr el funcionamiento adecuado.

Para el dimensionamiento del equipo de pretratamiento se consideraron condiciones ideales del BCA, principalmente con respecto a la variación de la densidad de este tipo de biomasa a través del sistema, ya que principalmente no se conocía la densidad que debía tener la biomasa a la salida de la alimentación y la densidad de la biomasa antes de entrar al tanque flash (salida del RPTM).

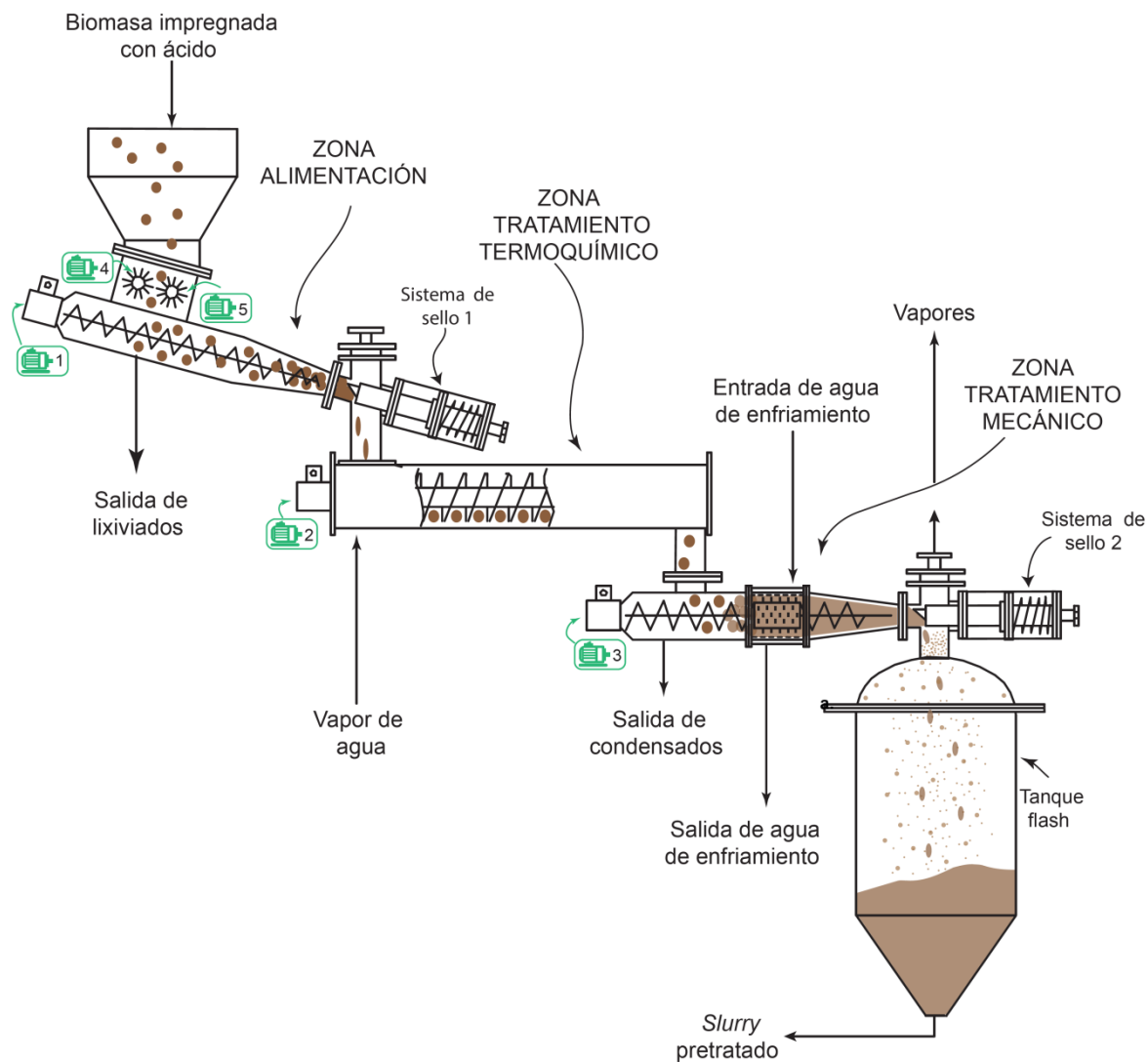
Durante el desarrollo de las pruebas de comisionado se presentaron y se solucionaron distintos tipos de dificultades que se detallan a continuación, describiendo el tipo de falla, motivos, replanteamientos y soluciones encontradas.

El RPTM se muestra en la figura, donde se muestran las tres zonas principales: zona de alimentación, zona de tratamiento termoquímico (TTQ), zona de tratamiento mecánico (TM), tanque flash y sistemas de sello 1 y 2, y se ilustra de forma gráfica el recorrido de la biomasa a través del sistema.

Para las pruebas de comisionado y puesta en marcha se utilizó Bagazo de Caña de Azúcar, el cual fue donado por INCAUCA S.A.S, empresa agroindustrial dedicada al cultivo y procesamiento de la caña de azúcar para la obtención de azúcares y producción de alcohol carburante. 600 kg de materia prima fue

transportado desde la planta ubicada en el Valle del Cauca hasta la Universidad Industrial de Santander.

Figura 84: Diagrama del proceso del Pretratamiento Termomecánico (PTM) con operación en continuo.



El Bagazo de caña de azúcar es la materia prima de mayor abundancia en Colombia, con una producción en el año 2015 de 7,26 millones de toneladas, actualmente el 85% de la materia prima es utilizada para cogeneración en los ingenios azucareros. El 15% se utiliza para producción de pulpa y papel. Sin

embargo, es posible que una vez desarrollada la tecnología de combustibles a partir de biomasa lignocelulósicas, es posible que brinden ventajas para la utilización del bagazo se oriente hacia una producción más sostenible económica y ambientalmente.

4.1.1. Modificaciones al diseño de la zona de alimentación.

- El BCA no era transportado a través de la zona de alimentación.

Debido a que la relación de compresión utilizada en el sistema de alimentación era mayor a la necesaria, al llegar la biomasa a la zona de compresión de alimentación (2), se comprimía excesivamente, se calentaba alrededor de los 60°C y finalmente se quemaba sin salir del sistema (3) ocasionando que el motor M1 se detuviera debido al alto torque requerido intentando transportar la biomasa, incluso sin estar ajustado el pistón de prensado (4). Se variaron las RPM y el flujo de BCA, pero no se logró mejorar la situación mediante condiciones operacionales. En este sentido, el desarmado del sistema de alimentación para su limpieza se tornaba difícil debido al tapón biomasa adherido al tornillo (11), según como se muestra en la

Para solucionar este inconveniente se redujo la relación de compresión de esta zona (2) del tornillo (11), reduciendo el diámetro externo de la cresta, disminuyendo el diámetro interno del eje y profundizando las ranuras internas del cilindro de la zona de compresión (2). De esta manera el BCA pudo ser transportado desde la alimentación hasta la salida de esta zona (3).

Figura 85b. La descripción gráfica de lo ocurrido se puede apreciar en la

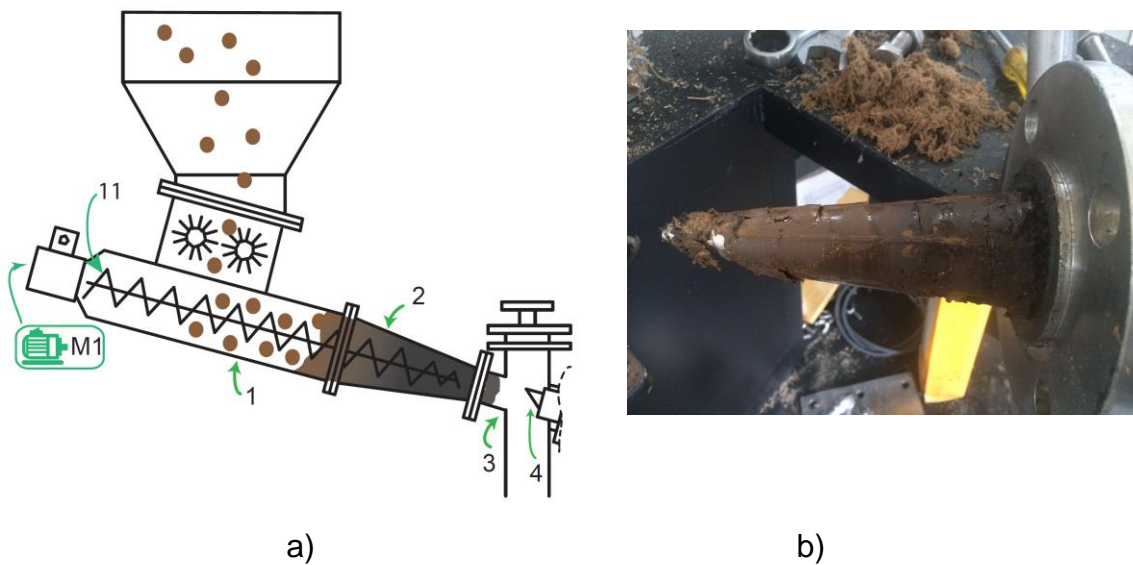
Para solucionar este inconveniente se redujo la relación de compresión de esta zona (2) del tornillo (11), reduciendo el diámetro externo de la cresta, disminuyendo el diámetro interno del eje y profundizando las ranuras internas del

cilindro de la zona de compresión (2). De esta manera el BCA pudo ser transportado desde la alimentación hasta la salida de esta zona (3).

Figura 85a.

Para solucionar este inconveniente se redujo la relación de compresión de esta zona (2) del tornillo (11), reduciendo el diámetro externo de la cresta, disminuyendo el diámetro interno del eje y profundizando las ranuras internas del cilindro de la zona de compresión (2). De esta manera el BCA pudo ser transportado desde la alimentación hasta la salida de esta zona (3).

Figura 85: Esquema del comportamiento del proceso. a) El BCA no era transportado a través del sistema de alimentación, b) Fotografía del BCA quemado sobre el tornillo de alimentación.



- Los lixiviados de la zona de alimentación se acumulaban en la zona de transporte.

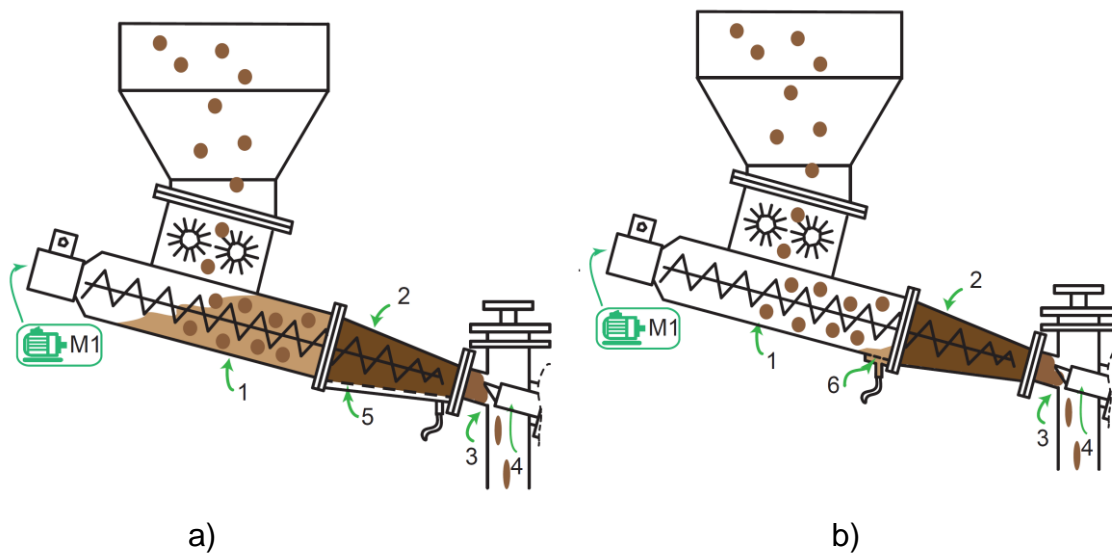
Una vez fue solucionado el transporte de la biomasa a través del sistema de alimentación, los lixiviados del licor de la solución ácida contenida en exceso en el BCA son extraídos debido a la compresión ejercida sobre la biomasa, los lixiviados no salían por los orificios de desagüe (5) que fueron diseñados sobre el cono de compresión (2), por lo cual la solución se acumulaba en la zona de transporte (1), Ver

Para solucionar este inconveniente fue necesario mover los orificios de desagüe (6) hacia la zona de transporte (1), así mismo se incrementó el diámetro de cada orificio y se orientaron en dirección al flujo de la biomasa, para un total de 9 perforaciones en la parte inferior del cilindro de la zona de transporte de 2 mm de diámetro, junto con una carcasa externa que canaliza los lixiviados a un orificio de $\frac{3}{4}$ " de pulgada con conexión a una manguera para la recolección, ver **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.b.**

Figura 86a.

Para solucionar este inconveniente fue necesario mover los orificios de desagüe (6) hacia la zona de transporte (1), así mismo se incrementó el diámetro de cada orificio y se orientaron en dirección al flujo de la biomasa, para un total de 9 perforaciones en la parte inferior del cilindro de la zona de transporte de 2 mm de diámetro, junto con una carcasa externa que canaliza los lixiviados a un orificio de $\frac{3}{4}$ " de pulgada con conexión a una manguera para la recolección, ver **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.b.**

Figura 86: Esquema del comportamiento del sistema de pretratamiento debido a inconvenientes con el drenaje de los lixiviados. a) Problema presentado, b) Solución planteada.

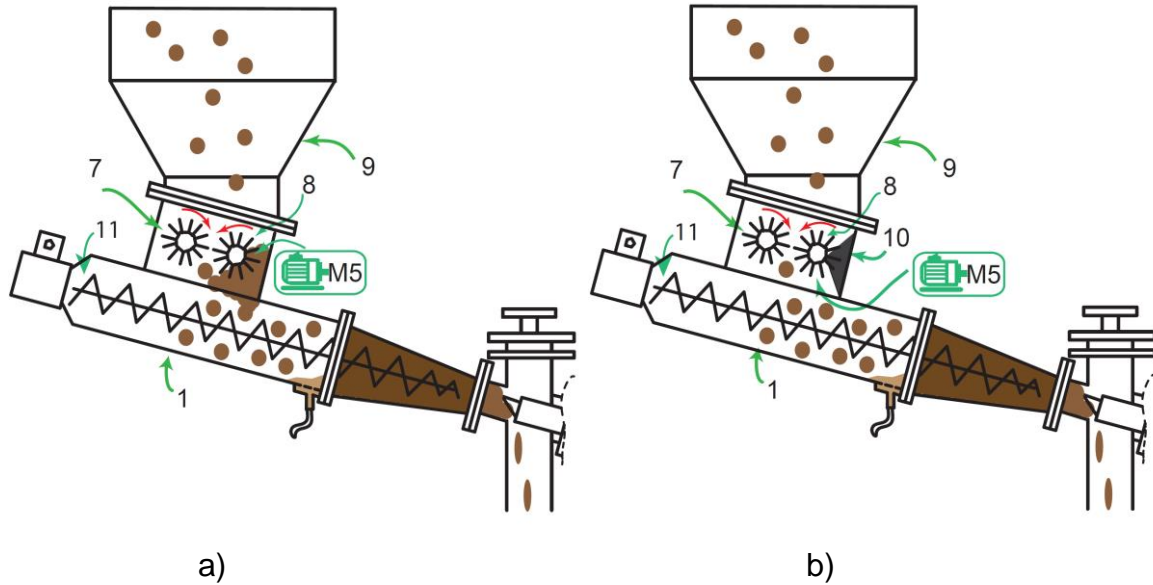


- Acumulación de BCA en rodillo de alimentación.

La función de los rodillos (7 y 8) ubicados en la tolva de alimentación (9) es garantizar el transporte del material lignocelulósico a través de la zona de alimentación (1). Sin embargo, puesto que la biomasa es un material fibroso y con alto contenido de humedad, se adhiere al rodillo (8) y sigue la trayectoria de la rotación del eje (8), la biomasa se acumulaba entre el rodillo (8) y la pared de la tolva (9) hasta que el motor (M5) no podía suministrar el torque requerido para mover la biomasa y finalmente se detenía, Figura 87a.

Según como se puede observar en la Figura 87b), para resolver este inconveniente se instaló un sistema de raspado (10) entre la pared de la tolva (9) y el rodillo (8), donde el sistema de raspado tiene ranuras, por las cuales pasan los dientes del rodillo (8), lo cual, no permite que la biomasa se devuelva y finalmente sea transportada por el tornillo sin fin (11) de la zona de alimentación (1).

Figura 87: Acumulación del BCA en el rodillo de alimentación (8). a) Acumulación presentada, b) Solución planteada.



4.1.2. Modificaciones al diseño en la zona de Tratamiento Termoquímico (TTQ)

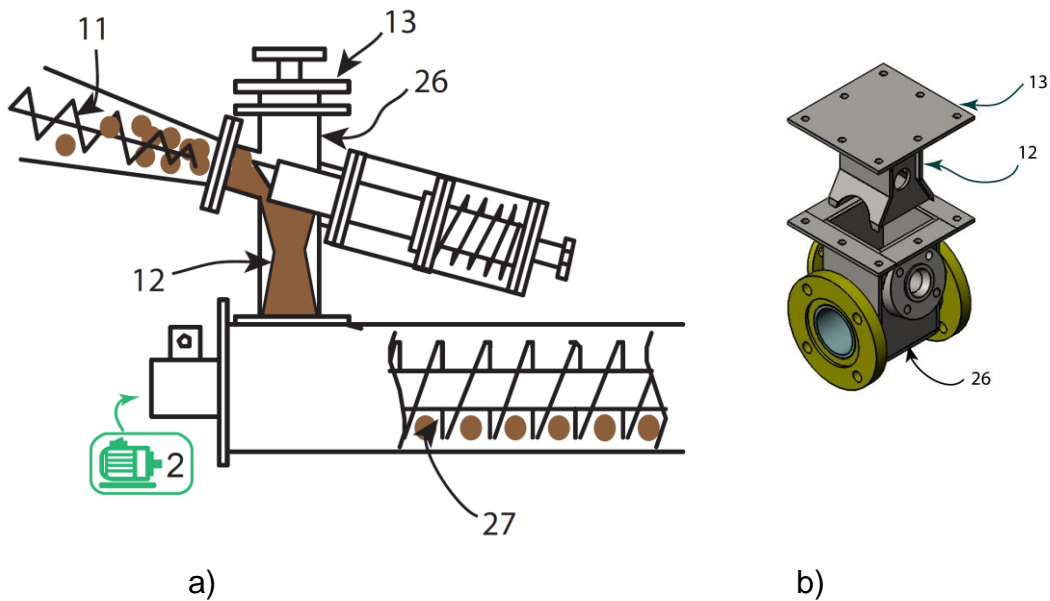
- Acumulación en la cámara de encuentro entre la zona de alimentación y la zona de TTQ.

Según como se observa en la

Figura 88, a y b, en la cámara de encuentro entre el tornillo sinfín de alimentación (11) y el tornillo de tratamiento TermoQuímico (27), la tapa (13) que se abre para observar el comportamiento del transporte de la biomasa y se cierra para permitir la presurización del equipo, contenía una estructura vertical (12) con el objetivo de direccionar la biomasa hacia el tornillo (27) de la zona de TTQ.

En la operación, dicha estructura presentó acumulación de biomasa, donde finalmente el motor M2 se detenía y no se evidenció el debido funcionamiento de la zona (12) por el cual se había construido. Se decidió retirar la estructura (12) y se instaló un manómetro sobre la tapa (13) para verificar los registros de presión del tablero de control, lo cual funcionó adecuadamente sin acumulación de material.

Figura 88: Acumulación en cámara de encuentro entre la zona de alimentación y la zona de TTQ. a) Desarrollo de proceso. b) Diseño de la pieza.



- Acumulación de biomasa en pieza de conexión (15) entre la zona de TTQ y la zona TM.

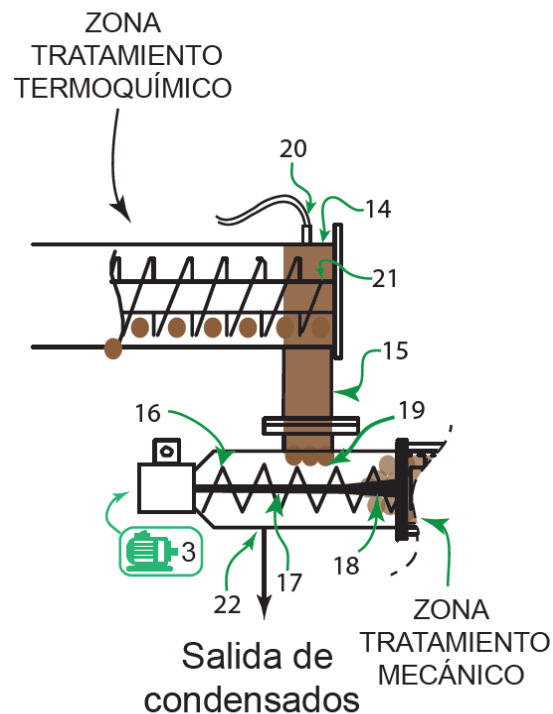
Uno de los principales inconvenientes de la etapa de comisionado, fue la acumulación que se presentó en esta zona (15), como se muestra en la terial, todas sin éxito alguno.

Con respecto al diseño de esta zona (15), principalmente no se consideró un mecanismo que obligue a la biomasa a ser transportada en esta zona como por ejemplo, un sistema de rodillos como en el caso de la zona de alimentación (7 y 8, de la Figura 87), ya que la distancia entre los dos sistemas era poca y se consideró que la biomasa debido a su paso previo por el sistema de prensado en la alimentación y tratamiento termoquímico, no tendría la misma naturaleza fibrosa con que inicialmente ingresa al sistema permitiéndole ser transportada con mayor facilidad.

Figura 89, esta acumulación se intentó solucionar de diferentes maneras, modificando las condiciones operacionales, el flujo de biomasa a través del reactor, inyección de aire/vapor en la parte superior de la conexión, colocando diferentes mecanismos de raspado y direccionamiento del material, todas sin éxito alguno.

Con respecto al diseño de esta zona (15), principalmente no se consideró un mecanismo que obligue a la biomasa a ser transportada en esta zona como por ejemplo, un sistema de rodillos como en el caso de la zona de alimentación (7 y 8, de la Figura 87), ya que la distancia entre los dos sistemas era poca y se consideró que la biomasa debido a su paso previo por el sistema de prensado en la alimentación y tratamiento termoquímico, no tendría la misma naturaleza fibrosa con que inicialmente ingresa al sistema permitiéndole ser transportada con mayor facilidad.

Figura 89: Acumulación en la conexión (15) entre zona de TTQ y la zona de TM.



El diseño del tornillo de TM (16) tiene una relación de paso/diámetro de 1/2, mientras que normalmente la relación es de 1/1, se diseñó de esta manera ya que el tornillo TM (16) se divide en dos secciones, una de transporte (17) la cual necesitaría un mayor tamaño de paso, y una zona de compresión de biomasa (18) que requiere un paso reducido para el ingreso del BCA a la molienda. Sin embargo, debido a que en esta zona el material experimenta fuerzas axiales y radiales, la cresta debía ser maquinada como parte del tornillo. Sin embargo, el maquinado de la zona de transporte con paso variable resultaba ser muy costoso, por lo cual, se decidió trabajar con un paso promedio y aumentar el diámetro del eje de la zona de prensado (18) para aumentar la relación de compresión.

El paso reducido en la zona de transporte (17) sumado a la alta velocidad del tornillo TM (16) (150-250 rpm), crean un efecto túnel (19) que hace que la biomasa se pose sobre el tornillo TM (16) y se empieza a acumular la biomasa en esa zona, por lo cual la biomasa deja de ser transportada a lo largo del sistema.

Inyección de vapor o aire en la parte superior de la conexión:

Según como se muestra en la terial, todas sin éxito alguno.

Con respecto al diseño de esta zona (15), principalmente no se consideró un mecanismo que obligue a la biomasa a ser transportada en esta zona como por ejemplo, un sistema de rodillos como en el caso de la zona de alimentación (7 y 8, de la Figura 87), ya que la distancia entre los dos sistemas era poca y se consideró que la biomasa debido a su paso previo por el sistema de prensado en la alimentación y tratamiento termoquímico, no tendría la misma naturaleza fibrosa con que inicialmente ingresa al sistema permitiéndole ser transportada con mayor facilidad.

Figura 89, se adaptó un orificio (20) en la parte superior (14) de la conexión (15), por el cual es posible inyectar vapor o aire al sistema. Cuando se inyectaron pulsos de aire comprimido con una presión mayor (80 psig) a la presión del

sistema (30 psig), se consideró que podría ayudar a la biomasa en su paso hacia la zona de TM, pero contrariamente, además de enfriar la biomasa y condensar el vapor suministrado, debido a la alta presión, parte de la biomasa fue transportada hacia las tuberías de suministro de vapor, con lo que tuvo que ser desmontado todo el sistema de conductos para su limpieza, sin mejoras con respecto a la acumulación. Cuando se inyectaron pulsos de vapor por este orificio (20) a diferentes intervalos de tiempo, tampoco hubo mejoras disminuyendo la acumulación en esta zona.

Modificaciones mecánicas: Se colocaron diferentes raspadores al final del tornillo (21) TQ y a la conexión del sistema (15), pero debido a la humedad de la biomasa, esta se adhiere a cualquier implemento adicional que se coloque, en el caso de los raspadores que se le colocaron al tornillo, la biomasa sigue girando con el tornillo y cuando se le colocan a la pieza de conexión, la biomasa rodea el raspador y continua acumulándose.

Finalmente, se colocó una pieza (32) de direccionamiento de la biomasa hacia la zona de tratamiento mecánico en la pieza de conexión (33) entre la zona de TTQ y la zona de TM, con el fin de que la biomasa cuando ingresa a la zona de tratamiento mecánico no choque contra la pared (34) de la pieza conexión (33), sino que tenga una de reducción gradual del espacio hasta entrar finalmente al cilindro de la pieza de conexión (33). Estas modificaciones se muestran en la Figura 91 y la Figura 90.

Figura 90: Esquema de proceso con la modificación (32) para el direccionamiento del material.

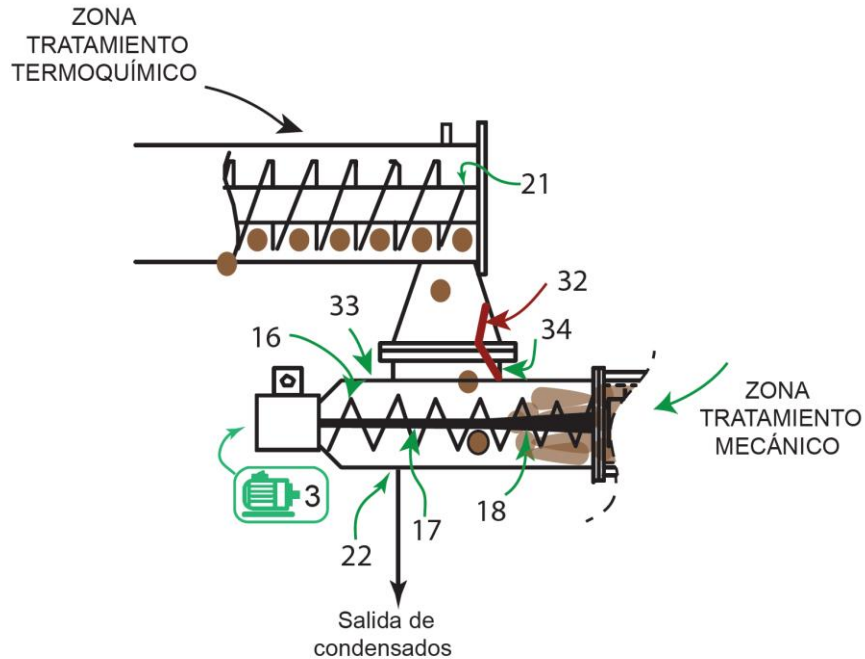
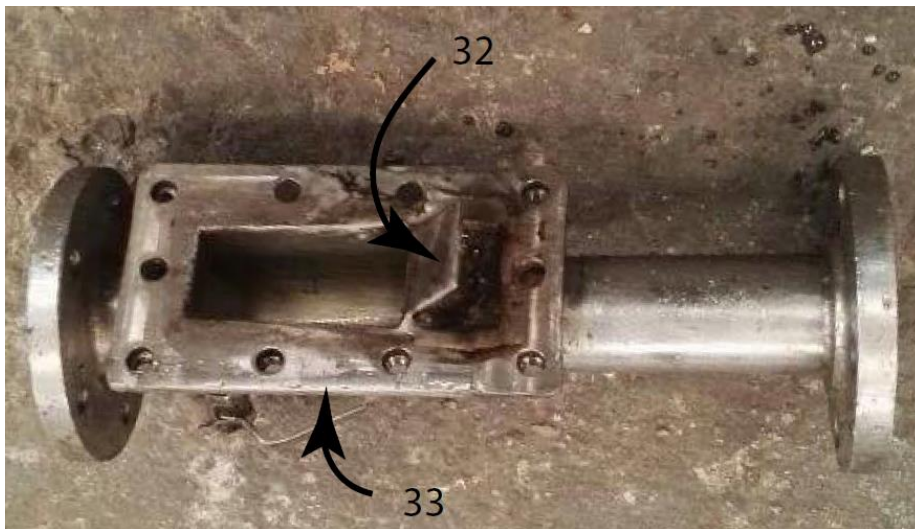


Figura 91: Modificación mecánica de pieza de conexión (33) entre las zonas TTQ y TM.



Con respecto a las crestas del tornillo de tratamiento mecánico se redujeron de espesor (6 mm a 2 mm) en la zona de transporte y se dejaron del tamaño original en la zona de compresión, ya que en la zona de compresión es necesario conservar la resistencia del tornillo a las altas fuerzas axiales y radiales que estará sometida la sección de compresión.

Figura 92: Reducción del espesor de la cresta del tornillo (16).



Las modificaciones mecánicas con respecto a la reorientación de la biomasa hacia el tornillo de TM , junto con la reducción de espesor de la cresta (6 mm a 2 mm) de la zona de transporte del tornillo de TM, si mostraron mejoras con respecto al flujo de la biomasa hacia la zona de transporte.

Así mismo, junto con pulsos de extracción de condensados (22, de la terial, todas sin éxito alguno.

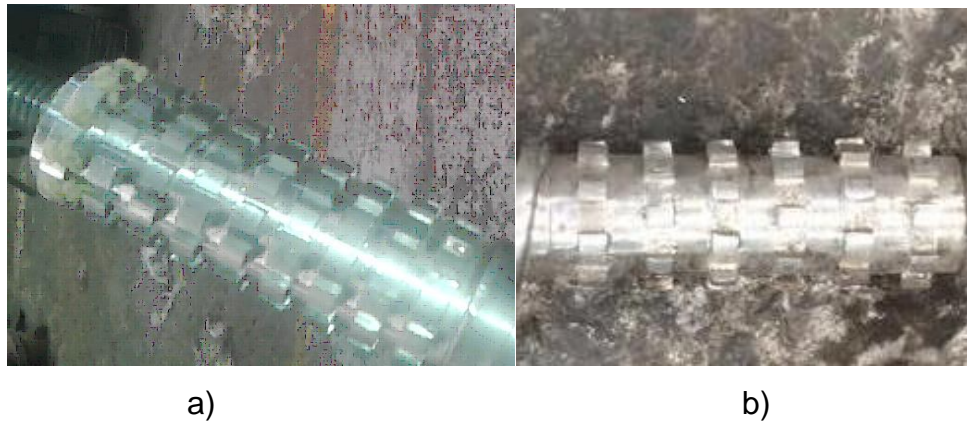
Con respecto al diseño de esta zona (15), principalmente no se consideró un mecanismo que obligue a la biomasa a ser transportada en esta zona como por ejemplo, un sistema de rodillos como en el caso de la zona de alimentación (7 y 8, de la Figura 87), ya que la distancia entre los dos sistemas era poca y se consideró que la biomasa debido a su paso previo por el sistema de prensado en la alimentación y tratamiento termoquímico, no tendría la misma naturaleza fibrosa con que inicialmente ingresa al sistema permitiéndole ser transportada con mayor facilidad.

Figura 89) de la zona de TM, se contribuyó a la mejora del transporte a través de la zona de TM, ya que estos pulsos de salida de vapor generan un vacío que

succiona la biomasa, permitiendo que esta ingrese a la zona de transporte (17) del tornillo (16), donde es dirigida hacia la zona de molienda.

4.1.3. Diseño de la molienda de la zona de TM: Del diseño de la zona de molienda depende la efectividad del pretratamiento termomecánico (PTM), ya que esta zona tiene como objetivo, someter la biomasa a un alto grado de fuerzas de cizallamiento y disrupción de la pared celular al menor consumo energético posible.

Figura 93: a) Rodillo de molienda 1er diseño. b) Tornillo de molienda diseño final.



4.1.4. El primer diseño de esta zona tenía 9 filas de 12 dientes cada una, en una de 10 cm y un diámetro de 4 cm (

Figura 93a). Inicialmente la biomasa debe pasar a través del sin fin de TM sin adición de vapor, lo que hace que el torque requerido sea más alto que cuando la biomasa ha pasado por el TTQ preliminar, ya que se debe generar el tapón de biomasa al final del sistema, para poder realizar la inyección de vapor. Con este diseño la biomasa pasa con mucha dificultad a través de la molienda, provocando finalmente que el motor (M3) se detenga.

4.1.5. El diseño de esta zona se modificó a sólo 6 filas con 9 dientes cada una (

Figura 93b), molino con el cual la biomasa fue transportada de mejor manera y el material pretratado mostraba características similares al material pretratado en dos etapas en la pasantía. Sin embargo, es muy probable que con la optimización del diseño de esta zona se logre una material con alta reactividad a la hidrólisis enzimática y sea posible reducir la energía consumida por la molienda.

Diseño de la descarga de la biomasa al tanque flash: Inicialmente, el diseño de diseño de la descarga de la biomasa al tanque flash se muestra en la

Para solucionar este inconveniente, se modificó la tapa (28) del tanque flash a la cual se le colocó un domo (29), en el cual la biomasa podía ser descargada sin tener que recorrer un trayecto de tubería adicional y sin cambiar de dirección, así mismo con el nuevo diseño fue posible ajustar el sistema de prensado 2 a la salida de la biomasa, según como se puede observar en la b) c)

Figura 95.

4.1.6. Figura 94, la dirección de salida de la biomasa (23) hacia el tanque flash involucraba un cambio de dirección de la biomasa para ingresar por el lateral (25) del tanque, la punta del pistón (pistón en dirección contraria a la de la salida de la biomasa del RPTM) se orientó de manera que direccionara la biomasa a través de la salida (25), sin embargo, con este diseño la biomasa no se transportaba hacia el tanque, sino que se acumulaba de adelante hacia atrás hasta que el motor se detenía debido al sobreesfuerzo ya que un cambio de dirección en el flujo de la biomasa representa trabajos adicionales que deben tenerse en cuenta.

La biomasa que sale de la zona de PTM (23) se encuentra de frente con el pistón del sistema de prensado 2 (24); por medio de la correcta ubicación de la punta del pistón, la biomasa debe redireccionarse a través del cilindro (25) e ingresar al tanque flash, consideraciones tenidas en cuenta para el diseño de esta zona, pero en realidad, la biomasa se redirecciona en cierta medida, pero no puede fluir a través de la tubería sin un mecanismo que la esté moviendo (por ejemplo un tornillo), lo cual causó el taponamiento del sistema planteado desde la zona 25 hasta el tornillo de la zona de molienda.

Para solucionar este inconveniente, se modificó la tapa (28) del tanque flash cual se le colocó un domo (29), en el cual la biomasa podía ser descargada tener que recorrer un trayecto de tubería adicional y sin cambiar de mismo con el nuevo diseño fue posible ajustar el sistema de prensado 2 a la de la biomasa, según como se puede observar en la b)
c)

Figura 95.

Figura 94: Diseño inicial del tanque flash. a) Vista frontal, b) Vista lateral y c) Vista isométrica.

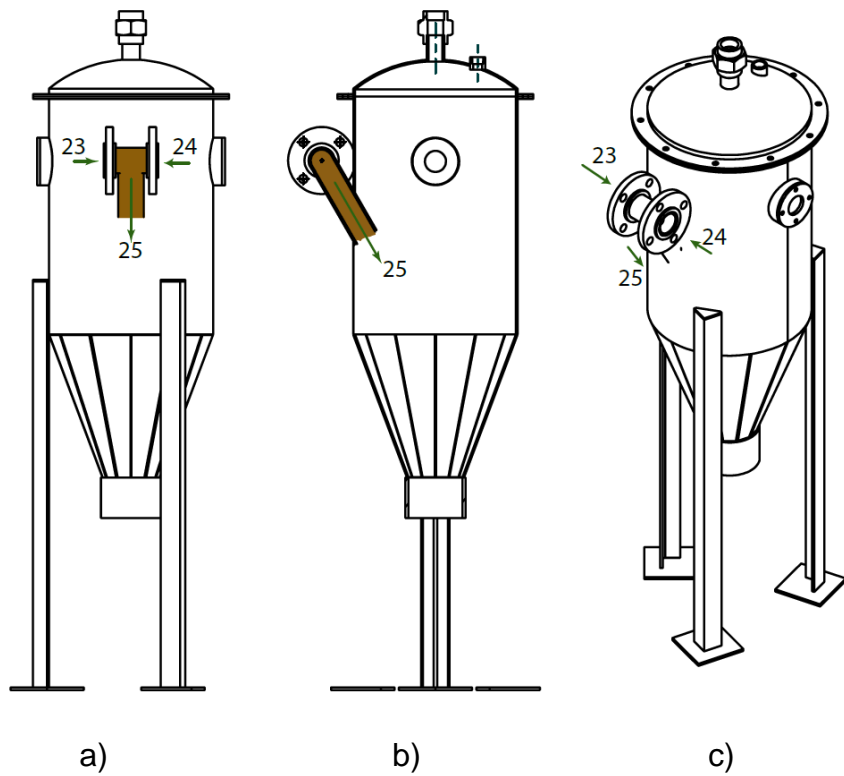
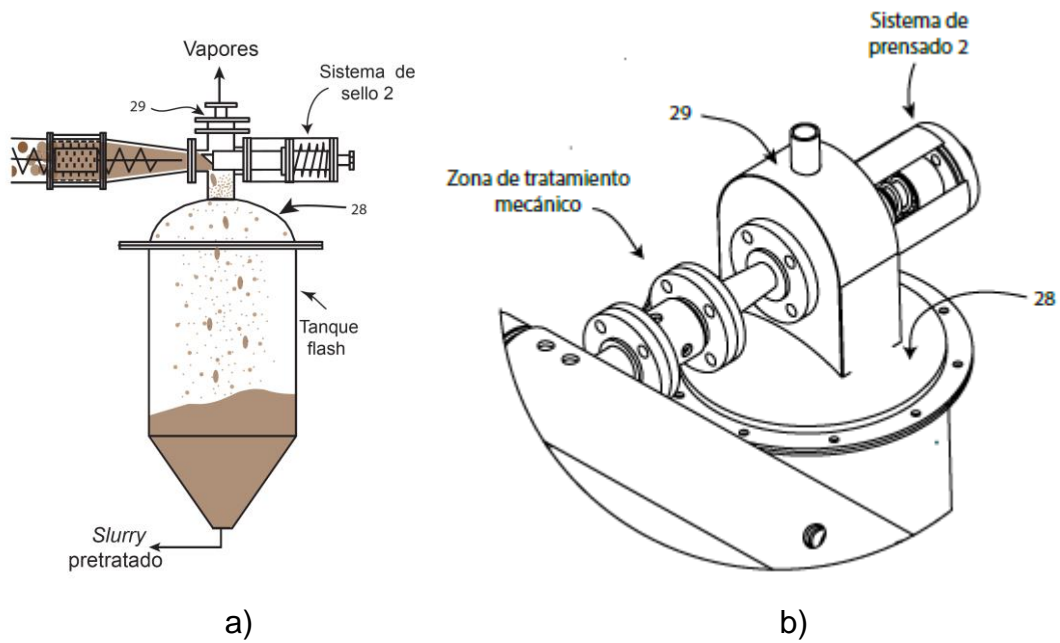


Figura 95: Diseño final del sistema de descarga hacia el tanque flash. a) Esquema de proceso, b) Diseño real.



4.1.7. Otras modificaciones o consideraciones adicionales al diseño del

RPTM: Alineación y mantenimiento del equipo: Es un factor que es muy importante tener en cuenta, ya que de esto depende el correcto funcionamiento del RPTM, debido a que en cada corrida, era necesario desarmar el equipo en su totalidad, lo que conlleva a desajustes que desmejoraban el desarrollo de las corridas, en este sentido se colocaron puntos de anclaje de la zona de tratamiento termoquímico.

Así mismo, se debe realizar un mantenimiento periódico del desgaste de los tornillos y pistones principalmente, ya que a medida que los tornillos se desgastan, desmejora el funcionamiento del equipo, llevando así a conclusiones inapropiadas del estudio de las variables de operación estudiadas, por ejemplo para la selección de las condiciones de flujo del reactor, donde el desgaste del tornillo influye drásticamente en el desarrollo del proceso (Sección 4.1.8.2. Rectificación del tornillo de alimentación).

Agua de enfriamiento de la zona de molienda: Debido a la fricción de la zona, la temperatura incrementa incluso hasta los 80°C si no se cuenta con un adecuado sistema de enfriamiento. Al equipo se le adaptó en baño de enfriamiento, el cual tiene una bomba para la recirculación del agua que permite mantener la temperatura de la zona de 10°C hasta 50°C, según como sea requerido para la corrida experimental.

Los sellos de las bridas: inicialmente eran de grafito, sin embargo, debido a que era necesario en cada corrida experimental el desarmado del equipo, se deterioraban rápidamente ocasionando problemas de fugas. Se cambiaron por sellos de teflón, lo cuales soportaron todas las corridas experimentales siguientes y se mantienen en buen estado.

Sistema de control y panel de visualización: Controla el suministro de vapor al sistema, permite visualizar la presión y temperaturas iniciales y finales de la zona

de TTQ y la temperatura de la zona de molienda. Así mismo permite el encendido de los motores y establecimiento de la velocidad de cada tornillo, los motores 1 y 3, cuentan con visualizador del amperaje y voltaje. Se instalaron botones de reversa de los motores para mayor facilidad a la hora de desarmar el sistema cuando la biomasa está atascada*.

Así mismo, se realizaron otras adecuaciones con menor grado de importancia para lograr el correcto funcionamiento del equipo y facilitar el armado y desarmado del equipo para la limpieza.

4.1.8. Estudio de la relación del flujo de biomasa y la velocidad angular del tornillo de alimentación (16): Inicialmente se presentaron varios inconvenientes respecto a la operabilidad de la zona de alimentación del RPTM como se mostró en la sección 4.1.1, el equipo es operable con las modificaciones del diseño planteadas, pero no se conocía experimentalmente la relación entre el flujo de biomasa y la velocidad angular del motor (r.p.m), variables de las cuales depende el consumo de energía del motor (M1), el flujo continuo al ingreso de la zona de tratamiento termoquímico y las características de la biomasa al ingreso de la zona de tratamiento termoquímico. El objetivo de la zona de alimentación es suministrar de manera continua biomasa en condiciones estables a la zona de tratamiento termoquímico y asegurar el sello de vapor del sistema. En este sentido, es necesario conocer para cada flujo de biomasa utilizado, la velocidad angular a la cual es posible lograr estas condiciones.

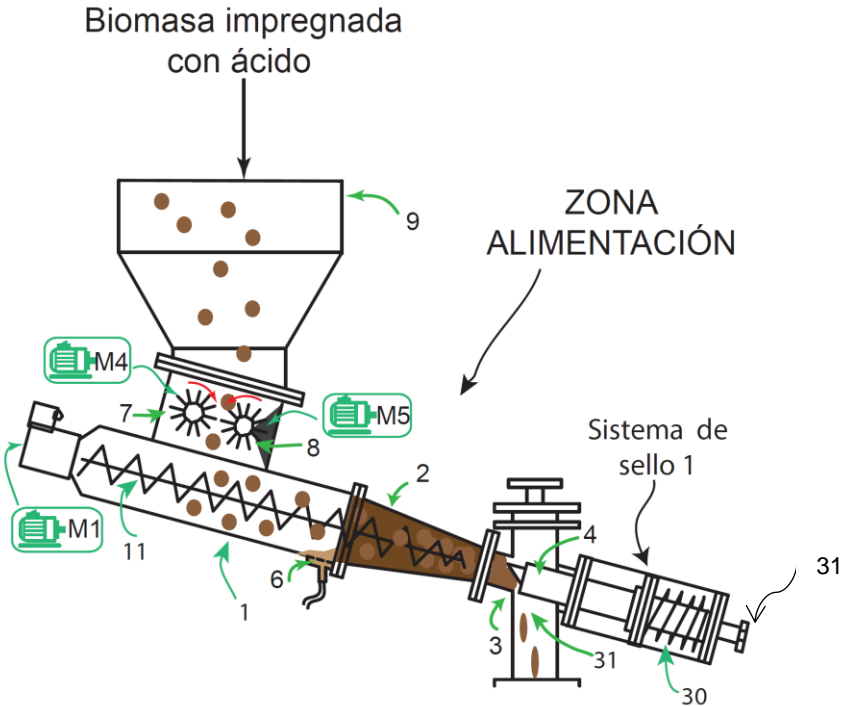
El mecanismo de acción de la zona de alimentación se grafica en la Figura 96, donde la biomasa ingresa a la zona de pretratamiento a través de la tolva (9), pasa a través de los rodillos (7 y 8) que giran en contracorriente y ayudan a que la biomasa ingrese a la zona de transporte (1) del tornillo de alimentación (11), seguidamente ingresa a la zona de compresión (2), donde la biomasa se

* La reversa del sistema de molienda debe utilizarse con precaución ya que como las piezas del tornillo de molienda están enroscadas en dirección al giro del eje, al aplicar la reversa puede ocasionar daños al sistema.

comprime aumentando su densidad aparente y parte de la solución contenida en la biomasa sale del sistema del sistema a través de orificios (6) ubicados en la parte inferior de la zona de transporte (1), reduciendo el contenido de sólidos totales de la biomasa.

El tornillo (11) transporta la biomasa hacia la salida (3) donde la biomasa se encuentra con el pistón (4) pieza del sistema de sello 1, la biomasa debe vencer la fuerza que ejerce el resorte (30) sobre el pistón (4) para poder ingresar a la zona (31) de tratamiento termoquímico, si la fuerza no es la suficiente, el resorte (30) se elonga moviendo el pistón (4) hacia el interior de la salida (3) de la zona de alimentación, cuando la biomasa vence la fuerza del resorte (30), empuja el pistón (4) que comprime el resorte (30) del sistema de sello 1, manteniendo de esta manera la zona de tratamiento termoquímico presurizada.

Figura 96: Mecanismo de acción de la zona de alimentación.



El sistema de alimentación debe generar un tapón en la salida de la biomasa para garantizar el sello de la zona termoquímica, este tapón se da mediante la acumulación de la biomasa en la zona de prensado (2). La cantidad de biomasa acumulada en esta zona debe ser constante en el tiempo y experimentalmente se observó que la salida constante de biomasa se daba cuando el Amperaje* del motor M1 era constante (El amperaje del motor M1 se visualiza en el tablero de control y se tabula cada minuto) y en este caso era igual al amperaje del motor sin carga, así mismo, cuando la biomasa no salía del sistema el amperaje incrementaba debido al incremento del torque** requerido al motor para transportar mayor cantidad de biomasa acumulada y prensada en el sistema.

Un sistema físico está en estado estacionario cuando sus características no varían con el tiempo, por lo cual es necesario que las características de la biomasa que ingresa a la zona de tratamiento termoquímico varíen lo menos posible en el tiempo.

Cuando se presenta mayor acumulación en la zona de prensado en la alimentación, la biomasa se compacta más, lo que ocasiona que mayor cantidad de licor sea extraído a través de los orificios de salida de lixiviados, comprometiendo la relación carga ácido/biomasa, conllevando a que haya un patrón irregular de concentración de catalizador ácido dentro del equipo que puede resultar en diferentes rendimientos del proceso a través del tiempo; el % de sólidos de la biomasa a la salida de la alimentación es una variable que puede ser utilizada para representar el estado estable del ingreso de la biomasa a la zona de tratamiento termoquímico, para lo cual se tomaron mediciones de biomasa cada 15 minutos para la determinación del contenido de sólidos, mayor varianza♦ en %

* El amperaje se define como la cantidad de corriente o el flujo de electrones que pasan por un conductor.

** Torque: Fuerza rotacional.

♦ La varianza permite identificar la diferencia promedio que hay entre cada uno de los valores respecto a su punto central. Se tomó en cuenta la varianza y no la desviación estándar debido a que la varianza, se seleccionó la varianza en lugar de la desviación estándar ya que al elevar al cuadrado cada una de las distancias, se logra que todos los números que aparecen sean positivos y, al mismo tiempo asignamos más peso a las desviaciones más grandes.

de sólidos entre cada toma de muestra, puede entonces representar las variabilidad de las características de la biomasa que ingresa al sistema.

4.1.8.1. Metodología experimental

Las variables independientes a estudiar son la velocidad angular del motor M1 de la zona de alimentación (r.p.m) y el flujo de biomasa alimentado al sistema (g biomasa/min), ya que es necesario conocer cuál es la velocidad angular a la cual determinado flujo de biomasa puede ser transportado hacia la zona termoquímica en continuo y sin variaciones importantes en las características de la biomasa, buscando que sean los más cercano posible al estado estable, ya que en la practica la biomasa que ingresa al sistema no va a ser exactamente igual en el transcurso del tiempo.

El RPTM se diseñó para una capacidad de biomasa húmeda de 6kg/h (100g/min) con una velocidad angular del motor de 160 r.p.m, experimentalmente con estas condiciones la biomasa era transportada hacia la zona de tratamiento termoquímico, expulsada mediante pulsos, con lo que se observaba una amplia variación del amperaje. De esta manera se seleccionó como flujo de alimentación máximo 4,8 kg/min (80 g/min) a 160 r.p.m., velocidad con la que se logró el transporte de la biomasa a través del sistema y se supone que con un menor flujo de biomasa se puede lograr la alimentación de manera continua a la zona de tratamiento termoquímico.

Para el estudio del efecto de la relación de la velocidad angular y el flujo de biomasa se realizó un diseño factorial de 2^2 con puntos centrales, donde los niveles seleccionados de las variables a estudiar se muestran en la Tabla 13 y los valores para cada corrida se muestran en la tabla. Así mismo, se escogió la “varianza del amperaje del motor M1” como variable dependiente que indica la alimentación en continuo de la biomasa a la zona de tratamiento termoquímico, y la “varianza del % de sólidos totales (% ST) de la biomasa a la salida de la

alimentación”, como variable dependiente que representa la estabilidad de las características de la biomasa que ingresa a la zona de tratamiento termoquímico en el tiempo.

Tabla 13: Variables independientes y niveles utilizados en el estudio.

Factor	-1	0	1
Velocidad angular del motor (rpm)	80	120	160
Flujo de biomasa (g/min)	40	60	80

Tabla 14: Especificaciones de cada corrida experimental

Orden N° de prueba	Velocidad angular del motor (rpm)	Flujo de biomasa (g/min)
1	120	60
3	160	80
4	80	40
2	160	40
5	120	60
6	80	80
7	120	60

Cada corrida experimental fue llevada a cabo sólo en la zona de alimentación incluyendo el sistema de prensado 1, sin ajustar del tornillo (31) de graduación de la fuerza del resorte (Resorte libre^{*}), mostrado en la Figura 96. Se alimentó el flujo de biomasa estipulado en el diseño experimental durante un tiempo de 75 minutos, con recolección de muestra de biomasa de salida del sistema cada 15 minutos (inmediatamente después de la salida de biomasa, para evitar que el porcentaje de sólidos varíe al estar expuesto a las condiciones ambientales), para un total de 5 muestras para la determinación del % de sólidos totales (%ST)¹²⁰.

Experimentalmente a cada muestra tomada para el %ST se le realizó triplicado, el cual se realizó con el fin de conocer el error experimental de la caracterización. Sin embargo, para el cálculo de la varianza[▲] sólo se tomó en cuenta el promedio de

* Cuando el resorte está libre significa que no se ha ejercido por medio del tornillo (11), fuerza de compresión adicional al resorte que aumente la fuerza que el pistón (4) ejerce sobre la biomasa.

¹²⁰ NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. NREL/TP-510-42621, 2008.

▲ $\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N}$, X_i , cada uno de los valores, μ es la media y N es el número de muestras.

cada muestra tomada cada 15 minutos y así tener una estimación más acertada de la variación del porcentaje de sólidos durante la corrida. El amperaje se tabuló cada 30 segundos durante la corrida.

4.1.8.2. Resultados y análisis: Como variable respuesta se tienen la “Varianza del amperaje del motor de alimentación M5 – Varianza Amperaje” y la “Varianza del % de Sólidos Totales- Varianza %ST”, cuyos resultados se reportan en la Tabla 15. El rango de varianza del amperaje obtenido es de 2,40E-05 hasta 2,22, aunque el rango parece ser pequeño, este se debe a que los datos utilizados para el cálculo de la varianza se toman cada 30 segundos durante 75 min. El rango de varianza para el % de Sólidos Totales es de 6,9 hasta 207.

Tabla 15: Variables independientes y resultados obtenidos sobre las variables dependientes del diseño experimental.

Orden N° de prueba	Variables independientes		Variables dependientes	
	Velocidad angular del motor (rpm)	Flujo de biomasa (g/min)	Varianza Amperaje M1	Varianza %ST
1	120	60	0,44759	207,4
2	160	80	0,21798	23,0
3	80	40	0,00002	14,8
4	160	40	0,00016	6,9
5	120	60	0,31301	193,2
6	80	80	2,22478	99,6

Varianza del amperaje del motor M1: Se puede apreciar la superficie de respuesta de los resultados obtenidos en la

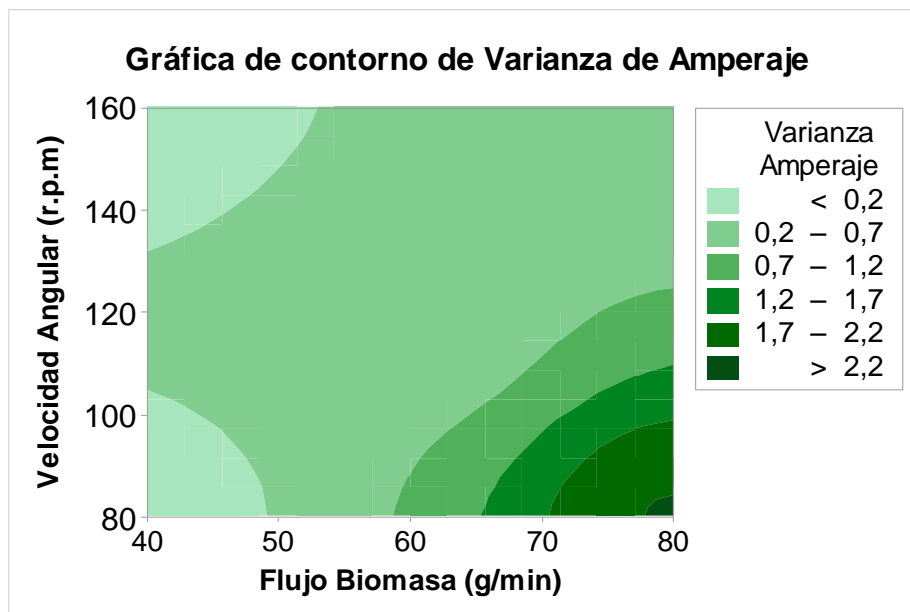
Gráfica 14a. En general a menores flujos de biomasa (< 60 r.p.m) en todo el rango de velocidad angular utilizado, el amperaje del motor de alimentación presenta menor variación en el tiempo. Sin embargo, se presenta un patrón inesperado cuando la velocidad del motor corresponde al punto central 120 r.p.m., donde hay un incremento en la varianza del amperaje y aunque la varianza es menor para el flujo de 80g/min y 160 rpm, no sería aconsejable la utilización de estas

condiciones del proceso, reduciendo de esta manera la capacidad de trabajo del reactor.

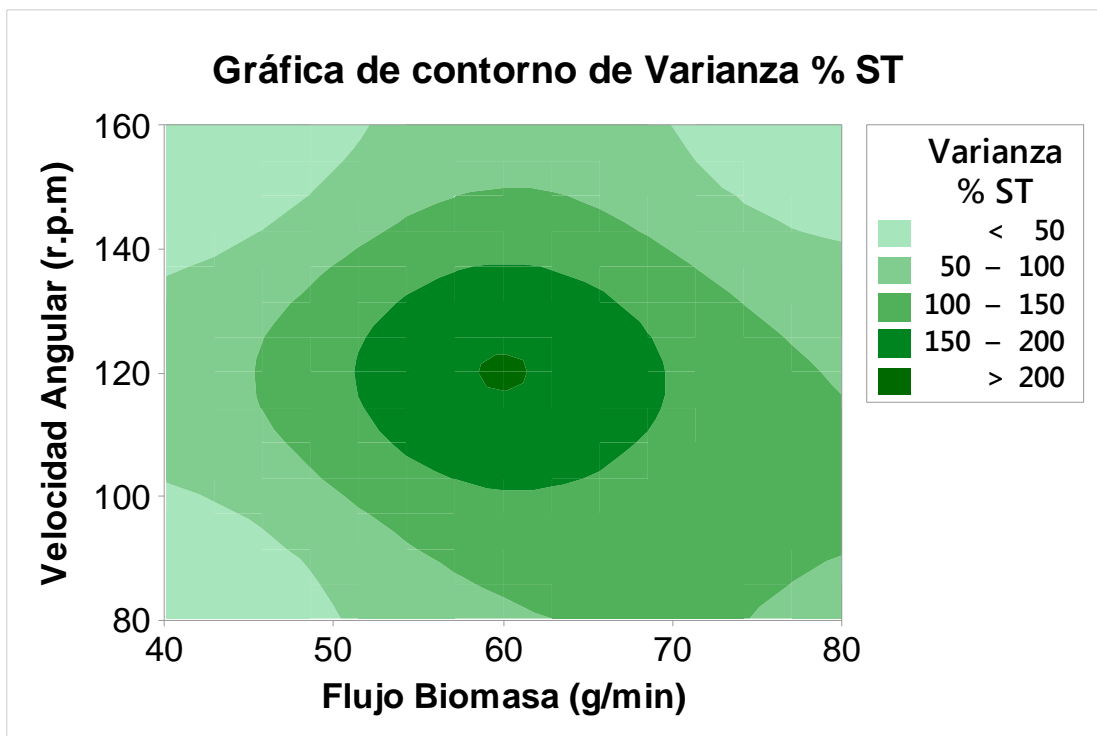
Como se esperaba, un flujo de 80 g/min utilizando una velocidad angular de 80 r.p.m (Varianza de 2,22), fue la corrida con mayor varianza del amperaje en el estudio, incluso durante la corrida se presentaron pulsos en forma de explosiones y en esta corrida en particular el motor de alimentación M1 se detuvo a los 52 minutos debido al alto torque requerido por la acumulación de biomasa en exceso en el sistema.

Varianza del % de sólidos: Con las corridas realizadas se observa que la varianza aumenta especialmente en los puntos centrales utilizados (120 r.p.m. y 60 g/min) y también la varianza es alta cuando se utilizan mayores flujos de biomasa a bajas revoluciones (80 r.p.m. y 80 g/min), ya que a esta velocidad es más difícil por el tornillo transportar un alto flujo de biomasa, sin embargo, se esperaba mayor varianza con 80 r.p.m. y 80 g/min que con los puntos centrales.

Gráfica 14: Gráfica de contorno a) Varianza de Amperaje, b) Varianza del % de sólidos.



a)



Corridos adicionales al diseño experimental.

Debido a los resultados obtenidos para los puntos centrales (120 r.p.m. y 60 g/min) y la alta varianza del amperaje a flujos mayores a 50 g/min, se decidió incluir otros puntos en el diseño, con el objetivo de comprobar si era posible obtener bajas varianzas con flujos de 50 y 60 g/min y una la velocidad del tornillo de 160 r.p.m., según la Tabla 16. Se espera que la varianza del %ST sea menor o cercana a 10, con el fin de que el proceso este lo más cercano posible al estado estacionario y para el amperaje lo ideal es una varianza menor de 0,01, con el cual se puede asegurar que la biomasa se alimenta en continuo a la zona de tratamiento termoquímico y no mediante pulsos.

Tabla 16: Variables independientes y resultados obtenidos sobre las variables dependientes del diseño experimental incluyendo puntos adicionales al diseño

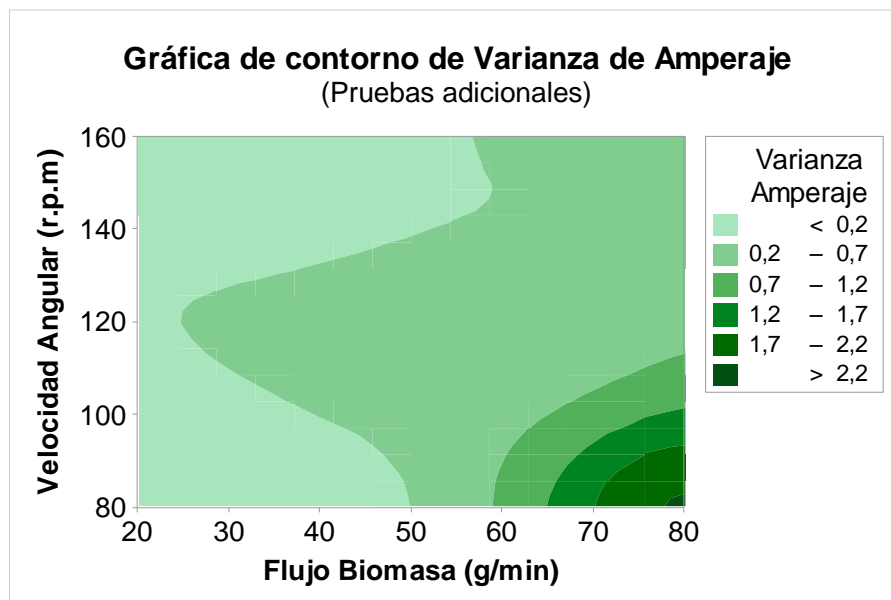
Orden N° de prueba	Velocidad angular del motor (r.p.m)	Flujo de biomasa (g/min)	Variables dependientes	
			Varianza Amperaje M1	Varianza %ST

7	160	60	0,25985411	13,40
8	160	50	0,00016602	4,61
9	80	20	0,00932369	46,24

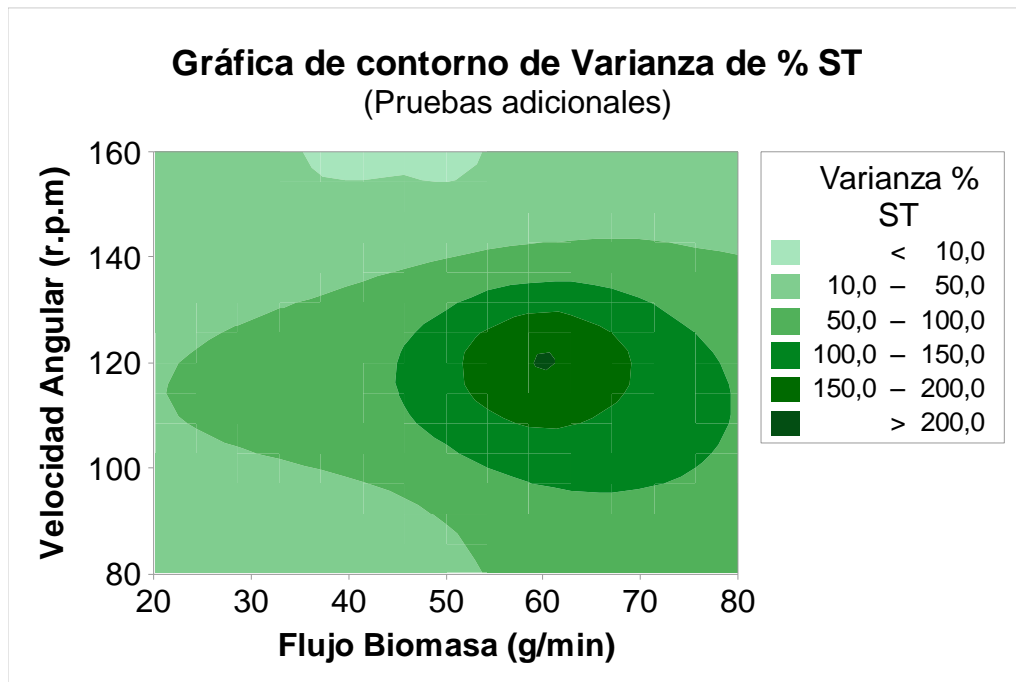
En la Gráfica 15a se muestra la superficie de respuesta para a varianza del amperaje, y según como se observa en la Tabla 16, utilizando un flujo de 60 g/min y 160 r.p.m., hubo mejoras reduciendo la varianza del % ST a 13,4, comparado para la misma velocidad con el flujo de 80g/min la varianza fue de 23,0, sin embargo, la varianza del amperaje fue de 0,26, donde la biomasa es alimentada a la zona de TTQ se da a través de pulsaciones. Cuando la salida es mediante pulsos, el flujo continuo de alimentación es incierto, ya que es difícil garantizar pulsos continuos de igual cantidad de biomasa alimentada y características en el tiempo.

Gráfica 15: Gráfica de contorno incluyendo los puntos adicionales de la Tabla 16

a) Varianza de Amperaje, b) Varianza del % de sólidos.



a)



b)

El punto adicional para 80 r.p.m y 20 g/min, se realizó con el fin de observar cómo se comporta el equipo utilizando menores flujos de biomasa, ya que de acuerdo con los resultados obtenidos hasta el momento anteriormente hay dificultad de variación en el amperaje cuando se utilizan flujos mayores a 50g/min. Aunque la varianza en el amperaje es adecuada, se presentó una varianza de 46 en el % de ST.

Rectificación del tornillo de alimentación.

Con los resultados anteriores no sería adecuado operar el equipo a flujos de biomasa superiores a 60 g/min, ya que es muy importante asegurar las condiciones de alimentación al sistema, para que no se vean afectados los resultados obtenidos con el proceso de pretratamiento.

De esta manera, al revisar el tornillo de alimentación se observó que el tornillo estaba desgastado en la punta, lo que puede desmejorar la calidad de transporte de la biomasa y puede ser la razón de las altas varianzas obtenidas en el diseño experimental. Este desgaste se debe a la fricción a la que se somete el material en

esta zona y particularmente en este caso, se debe a que el tornillo se vio afectado por las pruebas preliminares en las que no se conocían las variables operacionales adecuadas.

Se procedió a realizar el rectificado del tornillo de alimentación, el cual se realizó mediante soldadura sobre las hélices desgastadas y se maquinó nuevamente según el diseño original. En la

Figura 97, se puede observar las diferencias con respecto a las características del tornillo sin fin antes a) y después b) de la rectificación realizada.

Figura 97: Fotografía del extremo del tornillo de alimentación que fue rectificado, señalado con línea de color rojo, a) antes de rectificado, b) después de rectificado.



a)

b)

Para las pruebas con el tornillo rectificado se seleccionaron tres puntos de operación en los cuales se puede verificar que la varianza del proceso disminuye. Se escogió nuevamente el flujo 80 g/min y 160 r.p.m, es muy importante poder obtener altos flujos del proceso a través del equipo, ya que de esto dependen el número de unidades o dimensionamiento del equipo para un posterior escalado.

También se seleccionó el flujo de 50 rpm a una velocidad de 120 r.p.m, debido a que los resultados para el flujo de 60 r.p.m y 120 g/min presentaron la variabilidad más alta del diseño experimental, por lo cual se planteó disminuir el flujo a 50 g/min, que sumado a la modificación del tornillo sin fin podría lograr disminuir la alta varianza observada. Además, se seleccionó un flujo de 30 g/min a 80 rpm, con el fin de observar en las próximas corridas con el equipo completo, la influencia en el proceso de utilizar bajas cargas de biomasa.

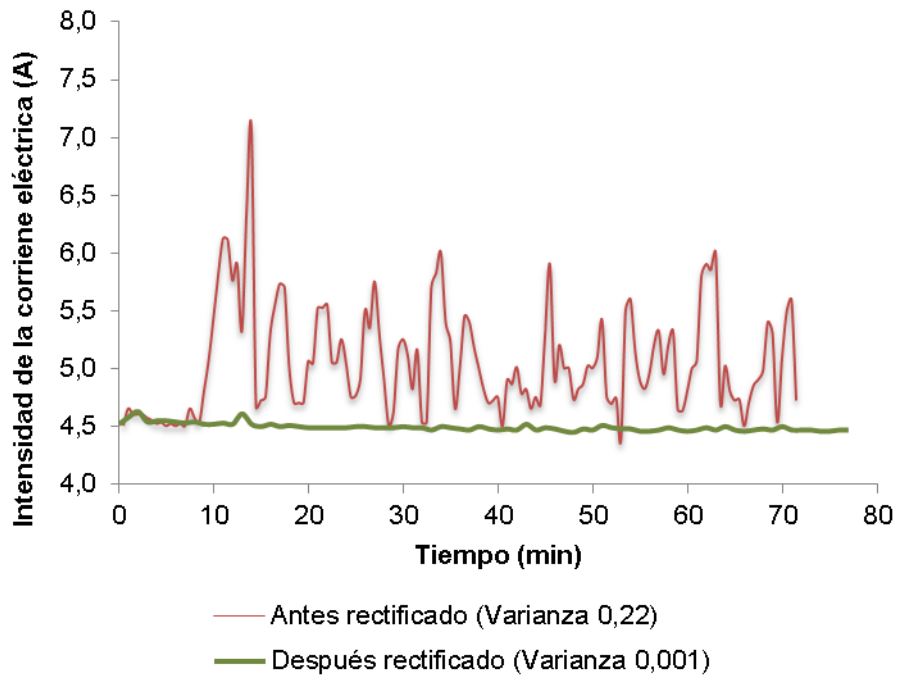
Tabla 17: Variables independientes y resultados obtenidos sobre las variables dependientes del diseño experimental con la rectificación realizada al tornillo sin fin de alimentación.

Orden N° de prueba	Velocidad angular del motor (rpm)	Flujo de biomasa (g/min)	Variables dependientes	
			Varianza Amperaje M1	Varianza %ST
10	160	80	5,3361	0,001069
11	120	50	4,0401	0,001362
12	80	30	8,3521	0,000048

Con el rectificado del tornillo se obtienen los resultados deseados con respecto a la alimentación de la biomasa al sistema, logrando una varianza del amperaje del motor de molienda menor de 0,01 y una varianza en el % de sólidos totales menor del 10%.

De esta manera, es posible utilizar el rango de variables estudiadas y se seleccionaron los tres flujos utilizados después de la rectificación del tornillo para las pruebas de puesta en marcha del equipo de pretratamiento. Así mismo, se puede concluir que el mantenimiento del equipo debe ser realizado regularmente y rigurosamente, ya que del estado del equipo dependerán los resultados obtenidos con las pruebas realizadas.

Gráfica 16: Diferencias de los resultados obtenidos antes y después de la rectificación del tornillo.



4.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE LOS PROCESOS DE IMPREGNACIÓN, PRETRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO E HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA.

Para el análisis del efecto del Pretratamiento Termomecánico (RPTM) es necesaria la evaluación de los procesos de impregnación con ácido sulfúrico diluido, el pretratamiento y la hidrólisis enzimática.

Debido a que el proceso de pretratamiento termomecánico desarrollado, está diseñado para operar a altas cargas de sólidos (30%-60%), se consideró realizar la etapa de impregnación de la biomasa con el ácido sulfúrico en una etapa preliminar a la etapa de pretratamiento, ya que es necesario que la solución de catalizador ácido se difunda a través de toda la biomasa homogéneamente, lo cual se logra mediante altos tiempos de residencia y bajos porcentajes de sólidos (en general 10%) y puede ser llevada a cabo desde temperatura ambiente hasta 80°C.

Dependiendo de las condiciones de la etapa de impregnación puede darse la solubilización de algunos componentes, por lo cual, es necesario que la biomasa sea caracterizada antes y después del pretratamiento, así como debe realizarse el balance de masa por componentes, para poder conocer finalmente como afecta el pretratamiento el bagazo de caña de azúcar que ingresa al proceso (Bagazo de caña de azúcar inicial, BCA_0).

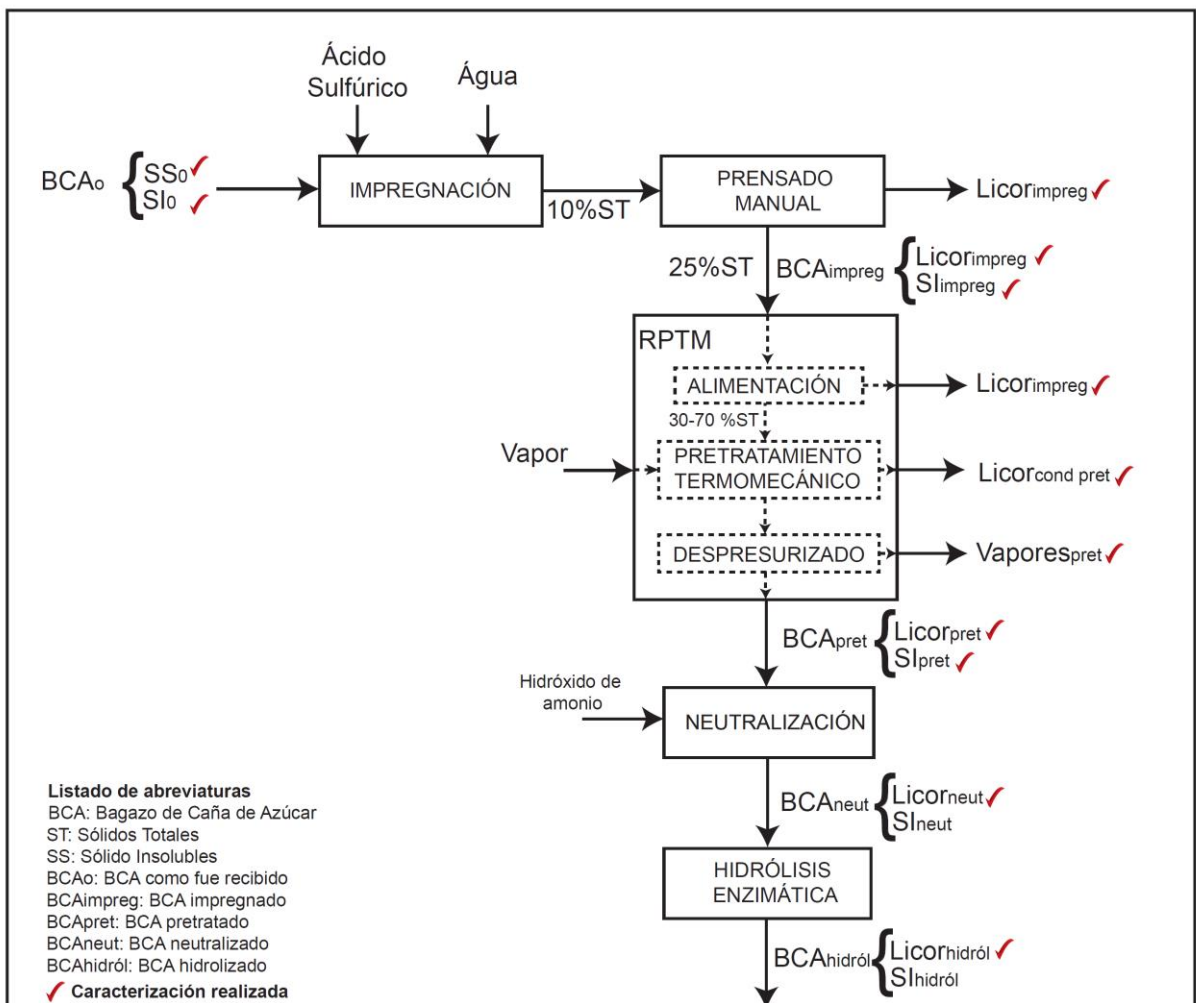
De igual manera es necesaria la caracterización de las corrientes que entran y salen de la etapa de pretratamiento, neutralización e hidrólisis enzimática. En el caso del BCA neutralizado, se caracterizó sólo el licor neutralizado, para tener en cuenta cualquier pérdida de azúcares antes de la hidrólisis enzimática, teniendo en cuenta cuanto hidróxido de amonio fue agregado para corregir la cantidad de % de sólidos insolubles de la muestra. A la salida de la hidrólisis enzimática se cuantificó solo el licor, se determinó el % de sólidos insolubles para realizar la cuantificación, pero no fueron caracterizados los sólidos insolubles a la salida de la hidrólisis, ya que con las mediciones del licor, es posible cuantificar el rendimiento global de azúcares (Glucosa y Xilosa principalmente) en el proceso. En la

De esta manera en la metodología se explicarán las técnicas de caracterización utilizadas y seguidamente se explicará de qué manera fueron llevadas a cabo las etapas de impregnación, pretratamiento, neutralización e hidrólisis enzimática.

Figura 98, se puede observar el diagrama del proceso experimental llevado a cabo para el estudio del pretratamiento desarrollado en donde los \checkmark muestran las corrientes del proceso que fueron caracterizadas.

De esta manera en la metodología se explicarán las técnicas de caracterización utilizadas y seguidamente se explicará de qué manera fueron llevadas a cabo las etapas de impregnación, pretratamiento, neutralización e hidrólisis enzimática.

Figura 98: Proceso experimental realizado para la puesta en marcha del RPTM.



4.2.1. Caracterización de sólidos insolubles y fase líquida de las corrientes del proceso: La caracterización de las corrientes del proceso se realizó de acuerdo con las metodologías elaboradas por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de los Estados Unidos, NREL¹²¹. Para la caracterización de sólidos insolubles de las corrientes del proceso (celulosa, hemicelulosa y lignina) para el caso del BCA₀, previamente se prepara la biomasa con determinado tamaño de partícula y humedad y se retiran y cuantifican los extractivos, proceso mediante el cual se pueden obtener los sólidos insolubles del BCA₀ (SI-BCA₀).

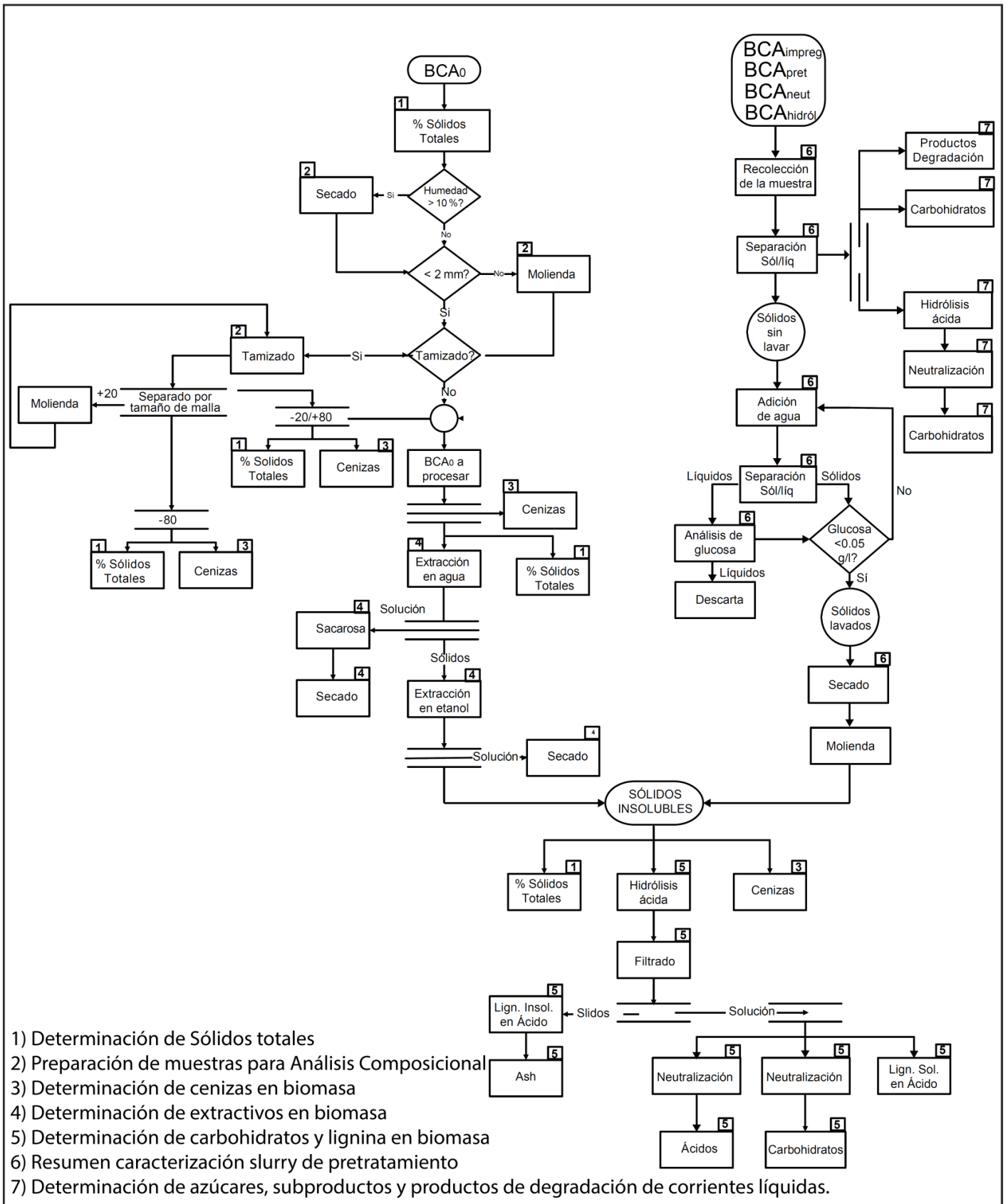
En el caso de las demás corrientes que ya han pasado por un proceso de impregnación, pretratamiento, neutralización o hidrólisis, se realiza un lavado exhaustivo de la muestra para retirar los sólidos solubles, seguidamente en los dos casos se realiza un secado de la muestra y se procede con el protocolo de caracterización de los sólidos insolubles.

Para el caso de las corrientes líquidas, primero se debe extraer el licor, ya sea mediante centrifugación, prensado de la muestra o filtración, para la cuantificación de carbohidratos y productos de degradación se pasa la muestra directamente por el HPLC y para la determinación de oligómeros es necesario realizar a la muestra un proceso de hidrólisis con ácido sulfúrico diluido al 4 %, la cual seguidamente se neutraliza y cuantifica por medio de HPLC.

El proceso de caracterización completo de puede observar en la para una mayor comprensión, seguidamente se resumirán cada una de las normas utilizadas, las cuales pueden ser consultadas en la pág. web del NREL, cuyo link se encuentra en el pie de página.

¹²¹ NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Biomass Compositional Analysis Laboratory Procedures. <https://www.nrel.gov/bioenergy/biomass-compositional-analysis.html>.

Figura 99: Diagrama general de caracterización de las corrientes del proceso.



% de Sólidos totales- NREL/TP-510-42621¹²²: Este procedimiento describe los métodos usados para determinar la cantidad de sólidos o humedad presente en una muestra de biomasa sólida o en slurry, así como sólidos disueltos en una muestra de licor. El método utilizado para la determinación de sólidos fue a través de un horno de convención, el cual consiste en pesar determinada cantidad de muestra en un recipiente al que previamente se le determinó el peso seco y seguidamente dejarlo en el horno a una temperatura de 105°C hasta que el peso de la biomasa seca es constante, aprox 5 horas o preferiblemente toda la noche para muestras muy húmedas. Si la muestra contiene ácido, es necesario utilizar una temperatura de 45°C, hasta que el peso de la muestra es constante, aproximadamente 3 días, dependiendo de la cantidad y humedad de la muestra.

Preparación de muestras para análisis composicional- NREL/TP-510-42620¹²³: El proceso de caracterización establecido por el NREL, requiere que la biomasa tenga un tamaño de partícula menor de 2 mm, y que sea tamizado entre las mallas -20/+80, si la biomasa después de la molienda hay retenido sobre la malla 20, el retenido debe volver a molerse, al retenido en los fondos, sólo se le realiza % de sólidos y de cenizas. Finalmente, la muestra para la caracterización es la que queda retenida en la malla 80. Así mismo, la norma también requiere que el contenido de cenizas y humedad de la muestra sea menor de 10%, para evitar interferencias en los resultados.

Determinación de cenizas en la biomasa- NREL/TP-510-42622¹²⁴: Se utilizó una mufla con rampa, situada en el Laboratorio de Procesos de la Escuela de Ingeniería Química de la UIS. A los crisoles se les debe determinar el peso seco en la mufla a 575°C durante 4 horas. En el momento de disponer la muestra en los crisoles, debe cuantificarse también el % de Sólidos Totales. La muestra en la

¹²² NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. 2008. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42621.pdf>

¹²³ NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Preparation of Samples for Compositional Analysis. 2008. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42620.pdf>

¹²⁴ NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Determination of Ash in Biomass. NREL/TP-510-42622. 2008. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42622.pdf>

mufla empieza con una temperatura de 105 °C por 12 minutos, una rampa a 250°C que dura 15 min, se mantiene estable a esa temperatura por 30 minutos, nuevamente una rampa a 575 °C que dura 16 min y finalmente se mantiene en 575°C por 3 horas. Al finalizar, se espera que la mufla se enfríe hasta los 105°C y se mantiene a esa temperatura hasta que se remueve, se coloca en el desecador hasta temperatura ambiente para el registro del peso.

Determinación de extractivos en biomasa - NREL/TP-510-42619¹²⁵ : Sólo se le realiza al BCA₀, el proceso se realizó en un sistema de extracción Soxhlet, el cual consiste en una manta de calentamiento, un balón de fondo redondo/plano, el sistema soxhlet dentro del cual va el cartucho con la biomasa y un condensador. La primera extracción se realiza con agua durante 12 horas, el agua se calienta y el vapor de agua sube a través del soxhlet y llega al condensador, donde se condensa el vapor y el agua caliente cae sobre la biomasa, cuando el agua llega al nivel del sifón (nivel más alto que el nivel de la biomasa en el cartucho, quedando la biomasa inmersa dentro de la solución), la solución cae nuevamente en el balón, donde comienza nuevamente el ciclo, cada ciclo tiene una duración aproximada de 10 a 15 min.

Finalizado el tiempo de la corrida, se toma una alícuota para determinación de sacarosa y la solución con extractivos en el balón se lleva a peso peso en el horno de convención a 45°C, hasta peso constante. Con la muestra húmeda extraída con agua, se repite el mismo procedimiento pero con etanol y la solución obtenida del proceso también se lleva a peso seco a las mismas condiciones, finalmente, la biomasa extraída se seca al ambiente. De esta manera son retirados los compuestos solubles de la muestra, quedando sólo los carbohidratos estructurales, denominados también sólidos insolubles en este caso.

¹²⁵ NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Determination of Extractives in Biomass. NREL/TP-510-42619. 2008. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42619.pdf>

Determinación de carbohidratos estructurales y lignina en biomasa - NREL/TP-510-42618¹²⁶: Los sólidos insolubles deben estar con un contenido de humedad menor del 10%. Se debe pesar una muestra para determinar el % de sólidos al mismo tiempo que se pesa la muestra para el proceso de caracterización de los sólidos insolubles. Se utilizan dos procesos de hidrólisis ácida, el primero a una concentración del 72% de ácido sulfúrico, durante una hora a 30°C, en el segundo se diluye la muestra al 4% de ácido sulfúrico, durante una hora a 120°C.

Esta hidrólisis en dos etapas descompone los azúcares estructurales (celulosa y hemicelulosa) en monómeros para la detección por HPLC. La concentración de carbohidratos monoméricos se convierte en una base anhidro. Por ejemplo, la glucosa medida en el hidrolizado se reporta como el polímero en forma glucano independientemente de la fuente de glucosa (celulosa, hemicelulosa, etc.), ya que es la forma polimérica del carbohidrato encontrado en la muestra. Esto es cierto también para la xilosa, galactosa y arabinosa; estos monómeros están probablemente presentes como cadenas laterales de la hemicelulosa.

En la segunda hidrólisis también se colocan muestras con patrones de azúcares a concentraciones cercanas a las de la muestra, con el fin de corregir las pérdidas debido a la degradación de azúcares, este procedimiento se debe realizar siempre que se realice la caracterización, ya que las condiciones del proceso pueden variar de corrida a corrida y afectar los resultados obtenidos.

Una vez terminado el proceso de hidrólisis se deja enfriar la muestra, luego esta se filtra obteniéndose una corriente líquida y una sólida, la corriente sólida se lava con suficiente agua, utilizando también filtración como método de lavado, seguidamente la corriente sólida lavada se coloca en el horno hasta peso constante, el sólido residual (también conocido como lignina Klason) se pesa y se

¹²⁶ NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. NREL/TP-510-42618. 2012. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>.

determinan cenizas, la diferencia entre el sólido residual y las cenizas es la lignina insoluble en ácido, ya que se supone que toda la celulosa y hemicelulosa fueron solubilizadas en el proceso de hidrólisis.

De la corriente líquida se toma una muestra para la determinación de lignina soluble en ácido por medio de un análisis UV-Vis, así mismo otra alícuota se neutraliza para la cuantificación de la corriente líquida por HPLC, en donde se determinan glucosa, xilosa, arabinosa y ácido acético. Las curvas de calibración se verifican en cada prueba con una muestra a una concentración media de la curva de calibración utilizada.

Caracterización del slurry de pretratamiento - NREL/TP-510-48825¹²⁷: Este procedimiento se utiliza también para las muestras que son impregnadas, neutralizadas e hidrolizadas. El slurry de las corrientes del proceso es muy heterogéneo y los problemas de muestreo pueden afectar dramáticamente la capacidad de caracterizar con precisión el material. Se recomienda mezclar bien la mezcla inmediatamente antes y durante el muestreo. La falla de no tomar la muestra inmediatamente no cambiará la composición de los sólidos lavados o los licores, pero puede sesgar significativamente cualquier intento de determinar los sólidos totales e insolubles.

Al slurry se le extrae el licor para su cuantificación, en el caso de la impregnación, un proceso de filtración es adecuado debido a que se maneja un tamaño de partícula grande, en el caso de las muestras de pretratamiento, debido al alto porcentaje de sólidos y el pequeño tamaño de partícula, la muestra debe ser disuelta con agua y mediante centrifugación se extrae el licor diluido, para la hidrólisis enzimática si el % de sólidos es menor al 20%, la muestra puede ser centrifugada sin diluirse.

¹²⁷ NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Laboratory Analytical Procedure (LAP) Review and Integration: Pretreated Slurries. 2008. NREL/TP-510-48825 <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy11/48825.pdf>

Una vez se extrae el licor la muestra puede ser lavada mediante filtración en el caso de la impregnación y mediante centrifugación en el caso del slurry de pretratamiento e hidrólisis. Una vez lavada la muestra se seca y está lista para la caracterización de los sólidos insolubles.

Determinación de azúcares, subproductos y productos de degradación en corrientes líquidas- NREL/TP-510-42623¹²⁸: El licor obtenido se centrifuga y filtra para su cuantificación por medio del HPLC, en este caso, se utilizó solo la columna HPX 87H para la cuantificación de azúcares, así como para los productos de degradación. Se prepararon curvas de calibración para los azúcares (glucosa, xilosa, arabinosa, manosa, galactosa y celubiosa), ácido acético, furfural, glicerol, ácido láctico, etanol, ácido succínico. Para la cuantificación de oligómeros* se extrae una alícuota del licor, se agrega ácido sulfúrico para lograr una concentración de 4% y se coloca en la autoclave por 1 hora a 120°C, seguidamente las muestras se dejan enfriar, se neutralizan y se determina por HPLC la concentración de azúcares.

4.2.2. Metodología para la etapa de Impregnación de BCA con ácido sulfúrico diluido y prensado del material.

El alto contenido de sólidos es un factor importante en el pretratamiento a gran escala, pero puede presentar significativos desafíos en el escalado y desarrollo de los procesos. Uno de los procesos claves en los pretratamientos basados en catalizadores es el manejo de la biomasa antes del pretratamiento y la impregnación de la biomasa con el catalizador. Especialmente cuando se opera a altas concentraciones de sólidos, la impregnación con el catalizador (en este caso ácido sulfúrico) puede afectar de gran manera la eficacia de un pretratamiento.

¹²⁸ NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples. 2008. NREL/TP-510-42623. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42623.pdf>

* Los oligómeros son cadenas de carbohidratos que tienen más de un monómero.

Un proceso de pretratamiento en continuo requiere un tiempo de residencia relativamente corto (<20 min), por lo tanto, la penetración del catalizador ácido en la biomasa, así como la dispersión en el reactor pueden afectar significativamente el rendimiento total y consecuentemente el comportamiento del reactor. El proceso de difusión del ácido en la biomasa es más complejo debido a que ocurre a través de la porosidad en la estructura de la biomasa.

Varios estudios que investigan el efecto y los mecanismos de impregnación de partículas de biomasa^{129 130} indican generalmente que la atención inadecuada a la eficaz pre-impregnación, cuando se realizan experimentos de pretratamiento en reactores a escala de laboratorio con altas cargas de sólidos, dará lugar a un pretratamiento menores rendimientos en el proceso.

En base a lo mencionado anteriormente, el pretratamiento termomecánico fue diseñado para trabajar con altas cargas de sólidos, por lo cual, es necesaria la etapa de pre-impregnación con ácido para permitir que el catalizador sea difundido homogéneamente en la porosidad de la biomasa y posteriormente, la biomasa se prensa manualmente hasta obtener aproximadamente un contenido de Sólidos Totales del 25%.

Típicamente la extracción de solución residual para obtener un contenido de sólidos de 40-70% antes del ingreso al reactor (% de sólidos que se completa en la zona de alimentación del RPTM), se realiza también para forzar a la solución con químicos a entrar en la estructura porosa y vascular de las partículas de biomasa¹³¹.

¹²⁹ WEISS, N.D., NAGLE, N.J., TUCKER, M.P., AND ELANDER, R.T. High xylose yields from dilute acid pretreatment of corn stover under process-relevant conditions. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2009, vol. 155, pp. 418–428.

¹³⁰ LINDE, M., GALBE, M., AND ZACCHI, G. Steam pretreatment of acid-sprayed and acid-soaked barley straw for production of ethanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2006, vol. 129–132, pp 546–562.

¹³¹ ELANDER, Richard T. *Experimental Pretreatment Systems from Laboratory to Pilot Scale. Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*, Primera edición. Editado by Charles E. Wyman. 2013, p 422.

4.2.2.1. Equipo utilizado como reactor para la etapa de impregnación:

Para trabajar con el equipo de pretratamiento se requiere pre-impregnar considerables cantidades de biomasa. Preliminarmente, cuando se realizaba la pre-impregnación para las pruebas a escala laboratorio, se realizaba en un baño de calentamiento, en el cual era posible pre-impregnar hasta 0,5 kg de biomasa.

Sin embargo, en el baño de calentamiento no es posible realizar un adecuado mezclado del material, ya que este es agitado manualmente durante la corrida. Sin embargo, la mayor dificultad realizando la impregnación de esa manera era la poca cantidad de biomasa pre-impregnada, con lo que debían realizarse varias cochadas.

Por esta razón, para esta etapa se diseñó un reactor de pre-impregnación, al cual se le denominó mezcladora debido al tipo de paletas utilizado para la agitación del material, con este reactor era posible impregnar en cada cochada 3 kg de biomasa. El equipo tiene calentamiento a través de resistencias eléctricas y un motor para las paletas de agitación con velocidad variable, la mezcladora se muestra en la

Figura 100.

Figura 100: Mezcladora diseñada para impregnación del BCA con ácido sulfúrico diluido, a) Fotografía del equipo diseñado y b) Fotografía del proceso de pre-impregnación.



4.2.2.2. Protocolo del proceso de impregnación y prensado del BCA:

Inicialmente la biomasa se homogeniza utilizando el método de cuarteo de la Norma Técnica Colombiana 3674, Método B¹³². Una vez homogenizada la muestra, se determina el % de sólidos totales. Con el contenido de sólidos totales de la muestra se calcula la cantidad de ácido y agua a adicionar en la pre-impregnación.

Para los cálculos se tiene en cuenta la humedad contenida en la muestra y la pureza del ácido (se utilizó ácido sulfúrico con una concentración del 96%), para obtener una concentración final de la solución del 1% y 2%. Se seleccionó una concentración del 1% para el estudio, ya que hay estudios relacionados donde utilizan esta concentración de ácido¹³³, estudios de ECOPETROL y además fue la concentración de ácido utilizada para la experimentación del capítulo 2 y por otro lado, se utilizó también una concentración de ácido del 2%, debido que el pretratamiento desarrollado tiene una baja severidad debida a la temperatura de operación y el tiempo de residencia del proceso, por lo cual se cree que con una concentración de ácido en la solución del 2% se puede obtener una mayor hidrólisis de la hemicelulosa en el pretratamiento que resulte también en mejores rendimientos en la hidrólisis enzimática.

Las condiciones utilizadas para la impregnación es 80°C durante dos horas, con un % de sólidos totales del 10%, datos que fueron obtenidos de estudios previos realizados por ECOPETROL en la etapa de pre-impregnación. La etapa de impregnación se puede apreciar en

Figura 101. La solución ácida se prepara en la mezcladora, se calienta hasta alcanzar una temperatura de 80°C, seguidamente se adiciona el BCA con una

¹³² 33. NORMA TÉCNICA COLOMBIANA: ingeniería civil y arquitectura. práctica para la reducción del tamaño de las muestras de agregados, tomadas en campo, para la realización de ensayos. NTC 3674 Bogotá DC: 1995.

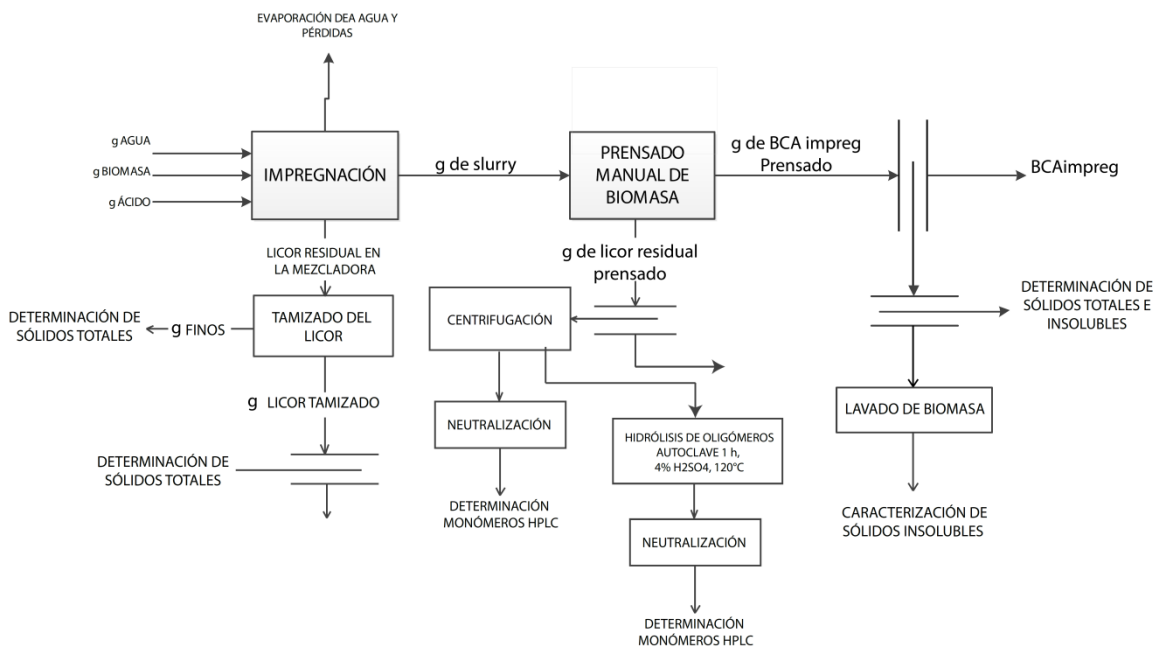
¹³³ LISCHESKE, James J., CRAWFORD, Nathan C., KUHN, Erik, NAGLE, Nicholas J., SCHELL, Daniel J., TUCKER, Melvin P., MCMILLAN, James D.; WOLFRUM, Edward J. Assessing pretreatment reactor scaling through empirical analysis. *Biotechnology for Biofuels*. 2016, vol.9, nro. 213, pp. 1-13.

agitación de las paletas de 20 r.p.m, una vez adicionado todo el BCA, se aumentan las r.p.m a 40 y se contabilizan las 2 horas.

Una vez termina la impregnación se deja enfriar y se retira la mayor cantidad de biomasa impregnada sólida (BCAimpreg) el cual se pesa para balance de masa, tratando de retirar la mayor cantidad de licor, el cual que queda en la mezcladora. La biomasa impregna con mayor cantidad de sólidos se prensa manualmente envolviendo la biomasa en una lona, la biomasa prensada será BCAimpreg que será utilizado en el pretratamiento con un contenido de humedad aproximado de 25%. El licor que sale del prensado de la biomasa se centrifuga para caracterización de monómeros y oligómeros.

El licor residual que queda en la mezcladora se tamiza con una malla No. 20, donde después de la separación se pesa el licor y el sólido residual que está compuesto principalmente de finos y a las dos corrientes se les cuantifica el % de sólidos totales.

Figura 101: Etapa de impregnación de BCA con ácido sulfúrico diluido y prensado del material.



4.2.3. Metodología para la etapa de pretratamiento del Bagazo de Caña de azúcar impregnado (BCAimpreg): El pretratamiento termomecánico desarrollado, se ve influenciado por las siguientes variables independientes:

Variables independientes operacionales:

- a) Tiempo de residencia: Manejada con Velocidad del motor de alimentación, velocidad de motor de tratamiento termoquímico, velocidad del motor de tratamiento mecánico y flujo de biomasa alimentada.
- b) Presión ejercida sobre el pistón de alimentación (Control de % de sólidos a la entrada del tratamiento termoquímico).
- c) Presión ejercida sobre el pistón de tratamiento mecánico (Amperaje del motor de la zona de tratamiento termoquímico).
- d) Temperatura de inyección de vapor a la chaqueta
- e) Temperatura de inyección de vapor al cilindro de tratamiento termoquímico
- f) Temperatura de enfriamiento de la molienda en la zona de tratamiento mecánico.
- g) Pulsos de descarga de condensados, duración del pulso y duración de intervalos.

Variables independientes con respecto a la biomasa alimentada al reactor:

- h) Porcentaje de sólidos totales de la biomasa que ingresa a la tolva.
- i) Tipo de catalizador.
- j) % de catalizador impregnado en la biomasa
- k) Tipo de materia prima utilizada y distribución de tamaño de partícula de la biomasa que ingresa.
- l) Condiciones operacionales de la etapa de impregnación.

El pretratamiento termomecánico desarrollado puede verse influenciado por todas las variables mencionadas anteriormente (unas deben influenciar en mayor grado que otras), sin embargo, cada corrida de pretratamiento representa grandes

esfuerzos relacionados con la alta carga experimental referente a la caracterización de las corrientes y de las etapas adicionales para poder realizar un análisis completo de cada corrida realizada.

Por esta razón, sólo ha sido posible realizar el análisis del pretratamiento variando el flujo de biomasa a través del reactor que está directamente relacionado con el tiempo de residencia y la concentración de ácido en la biomasa alimentada al sistema. No se consideró la variación de temperatura del proceso, ya que el sistema de generación de vapor utilizado suministra condiciones de vapor de 130°C, sin embargo, también se deseaba utilizar una temperatura muy baja de operación, que permitiera ahorros en el consumo de vapor utilizado.

4.2.3.1. Determinación del tiempo de residencia para las condiciones de flujo másico de 80 g/min y 30 g/min del (BCA_{impreg}): La Distribución del tiempo de residencia es hallada experimentalmente al introducir una sustancia inerte (llamada trazador) en el reactor en algún tiempo (asignado t=0) y luego medir la concentración en el efluente del mismo. Gran parte de las partículas saldrán del reactor después de un periodo de tiempo similar, siendo viable calcular un tiempo promedio mediante el primer momento estándar de la distribución, el cual es llamado tiempo de residencia principal (t_m)¹³⁴.

Sin embargo, la DTR también puede ser determinada de forma más simplificada al registrar un cambio en el material a la salida del reactor, ya sea por medio de un trazador (identificado visualmente) o por medio de un cambio en el flujo de alimentación (identificado en el flujo de salida hasta que éste alcanza un nuevo estado estable)¹³⁵.

¹³⁴ FOGLER, Scott. Distributions of residence times for chemical reactors. En: elements of chemical reaction engineering. 4 ed. United States: Pearson Education, 2006. p. 868

¹³⁵ NACHENIUS, R.W, et al. Residence time distributions of coarse biomass particles in a screw conveyor reactor. En: Fuel Processing Technology. 2015, vol. 130. p. 87. ISSN: 0378-3820

En la selección del trazador se debe tener en cuenta tres cualidades principales: en primer lugar, sus propiedades deben ser similares a las de la biomasa, con el objetivo de evitar el mayor número de perturbaciones posibles. Debe ser inerte, sorteando así los cambios de composición en su paso por el reactor; por último, debe ser un material que sea fácilmente detectable al estar en contacto con la biomasa, lo cual permite monitorear su salida del proceso¹³⁶.

El BCA a la salida del pretratamiento tiene un porcentaje de sólidos del 30 al 70%, con lo cual es muy difícil la cuantificación de la variación de la concentración del trazador en el tiempo para realizar un estudio de distribución del tiempo de residencia (Por ejemplo, cuando se utiliza solución de NaOH donde se mide la conductividad eléctrica de la solución en el tiempo). Sin embargo, para el proceso de pretratamiento es posible la determinación de un tiempo de residencia a través de un método visual (coloración), ya que debido a la baja temperatura trabajada en el proceso, el tiempo de residencia no requiere ser controlado de manera exacta, lo cual es práctico y la información suministrada es útil para el estudio planteado.

La anilina es la amina aromática primaria más simple en su constitución, cuyo empleo posee gran relevancia en la industria de los colorantes, en especial por sus derivados azoicos que son extraordinariamente estables frente a ácidos, lejías y soda, lo mismo que frente a gases ácidos que contengan azufre¹³⁷.

Al realizar las pruebas preliminares utilizando anilina como trazador, se observó que el colorante era resistente a las condiciones ácidas y de humedad del proceso, notándose claramente el momento en el cual la biomasa con trazador salía del sistema, características que no habían sido posibles con otros tipos de colorantes.

¹³⁶ XI, Yingtao; CHEN, Qun y YOU, Changfu. Flow characteristics of biomass particles in a horizontal stirred bed reactor: Part I. Experimental measurements of residence time distribution. En: Powder Technology, 2015, vol. 269, pp 579

¹³⁷ MOLINA BUENDIA, P, et al. Propiedades de la anilina. En: Practicas de química orgánica. 547 ed. Murcia, 1989. p. 39.

Para la determinación del tiempo de residencia experimentalmente, se realizaron pruebas con el flujo mínimo (30 g/min) y el máximo (80 g/min). Se realizaron en total tres corridas completas con el equipo de pretratamiento, dos a 30 g/min y una a 80 g/min. Durante cada corrida se esperó que el equipo se estabilizara durante 30 minutos, se alimentó anilina de color verde y 10 minutos después se alimentó anilina de color fucsia, y se reportaron los tiempos de salida. Se cambió el color de la anilina para la identificación correcta de los trazadores en la misma corrida.

4.2.3.2. Estudio de la influencia de la variación del flujo másico y de la concentración de ácido en el Bagazo de Caña de azúcar impregnado (BCA_{impreg}). Para el flujo de biomasa a través del reactor, tomaron las condiciones propuestas en la zona de alimentación en la sección 4.1.8.2, un flujo de biomasa de 80 g/min, 50 g/min y 30 g/min. De esta manera, las condiciones propuestas para el estudio de la etapa de pretratamiento se muestran en la Tabla 18.

La velocidad angular del motor de alimentación se estableció en la sección 4.1.8.2, la velocidad de operación de los motores M2 y M3, debe ser tal que no permita la acumulación de biomasa en el sistema, en el caso de la velocidad angular del M2, el sin fin de transporte está sobredimensionado, lo cual permite operar en un rango amplio de velocidad, así mismo se observó experimentalmente que a 40 rpm, el tornillo de la zona termoquímica transporta hacia la zona de alimentación la biomasa gradualmente, lo que permite que no hayan acumulaciones en la conexión entre la zona termoquímica y mecánica.

Tabla 18: Condiciones experimentales para el estudio del pretratamiento termomecánico.

No. corrida	Flujo Biomasa	Velocidad angular				Concentración de ácido del BCA_{impreg}
		Motor alimentación (M1)	Motor Tratamiento Termoquímico (M2)	Motor tratamiento mecánico (M3)	Motores tolvas (M4 y M5)	

Unidades	g/min	r.p.m.	r.p.m.	r.p.m.	r.p.m.	% ácido sln (g/g)
1	30	80	40	120	30	1
2	50	120	40	150	30	1
3	80	160	40	180	30	1
4	30	80	40	120	30	2
5	50	120	40	150	30	2
6	80	160	40	180	30	2

La velocidad angular de la zona de molienda, se estimó mayor a la velocidad de alimentación debido a la capacidad del sistema y con el fin de que no se presenten acumulaciones de biomasa. Se seleccionaron estos valores de velocidad angular a los cuales el reactor es operable, sin embargo, es claro que son necesarios estudios detallados con respecto a la velocidad angular de operación utilizada para la zona de tratamiento termoquímico y mecánico que afectan directamente el tiempo de residencia del equipo, para el estudio de la influencia de estas variables es necesario operar todo el sistema de pretratamiento, así mismo, es necesaria la evaluación de las características de la biomasa obtenida para determinar la influencia de la modificación de las velocidades en los rendimientos del proceso y el tiempo de residencia. De esta manera se consideró que el estudio puede ser considerado cuando se realice la optimización del proceso de pretratamiento.

4.2.3.3. Estudio del efecto del pretratamiento termoquímico y del pretratamiento termomecánico por separado. En el capítulo número dos del presente libro, se estudió separadamente el efecto de los procesos independientes de pretratamiento termoquímico y mecánico. El proceso estudiado en el capítulo 2 se realizó en equipos diferentes e independientes (Autoclave y compounder con zona de cizallamiento), el tiempo de residencia de la biomasa en el pretratamiento termoquímico fue de una hora a 120°C y el proceso de molienda se realizó con la biomasa a temperatura ambiente. A diferencia del proceso de pretratamiento termomecánico, en el cual el tiempo de residencia del equipo es menor a 20 min a una temperatura de 120°C y además el proceso de molienda se realiza a la misma temperatura.

El objetivo de este estudio es conocer el efecto del pretratamiento termoquímico y que efecto tiene el pretratamiento mecánico por separado en el Reactor de Pretratamiento Termomecánico. Para el pretratamiento termoquímico, se alimentó cierta cantidad de biomasa desde la zona de alimentación, el tornillo de tratamiento termoquímico se trabajó con una velocidad de 5 r.p.m, con el fin de acumular cierta cantidad de biomasa en el sistema. Seguidamente se detuvieron los motores y se ajustaron los pistones de sellos del sistema. Se inyectó vapor durante un tiempo de 20 min, finalmente se despresurizó el equipo y se recolectó la biomasa de la zona de tratamiento termoquímico.

Para el pretratamiento mecánico se alimentó la biomasa a través del sistema de alimentación, la cual seguidamente se recolecta, se empaca y es la biomasa que se alimenta a la zona de tratamiento mecánico a un flujo de 80 g/min. Finalmente se recolecta el BCAPret de los dos procesos, cada uno de los cuales es caracterizado.

Con el estudio realizado se podrá comparar el efecto térmico sobre la biomasa impregnada con ácido en el reactor de pretratamiento y el efecto del refinamiento mecánico utilizado.

4.2.3.4. Protocolo de operación del Reactor de Pretratamiento (RPTM).

Actividades de pre-operación.

Debe asegurarse de que todos los componentes del sistema y las tuberías estén instalados correctamente en el reactor de pretratamiento, se debe realizar el diligenciamiento de la lista de chequeo de pre-operación (rior del cilindro termoquímico).

El agua de enfriamiento está recirculando constantemente desde el inicio de la corrida. La descarga de la biomasa se realiza de acuerdo con el incremento del

amperaje, una vez el amperaje M3 llega a 7A (inicialmente se encuentra aprox en 5,4), se suelta el tornillo y se permite la salida del material, cuando el amperaje baja de 6A, nuevamente se aprieta el tornillo del sistema de sello 2, manteniendo la presión dentro del sistema. De esta manera la salida del material se realiza por pulsos de biomasa, ya que si el resorte se encuentra suelto, el tornillo transportará toda la biomasa a la salida despresurizando el equipo. La salida continua de la biomasa a través del sistema, podría ser posible después de la optimización de las velocidades de operación para los flujos estudiados, así como puede ser mejorado el proceso estudiando el efecto de la resistencia que ofrece el soporte al sello de biomasa.

Tabla 19). El objetivo de las actividades de pre-operación es garantizar el equipo se encuentre en óptimas condiciones para iniciar la corrida experimental, actividades que también comprenden garantizar el suministro de vapor, inicialmente debe ser encendido el generador de vapor (comprobando primero el suministro de agua), esperando que llegue a la temperatura de operación.

Actividades de operación.

Se encienden los motores a la respectiva velocidad angular, al mismo tiempo se empieza el suministro de vapor a través de la chaqueta de calentamiento-Se empieza entonces a realizar la alimentación de la biomasa al sistema, teniendo la biomasa previamente pesada. Se espera a que la biomasa llega a la zona de molienda (incrementa el amperaje M3) y una vez salga biomasa del equipo, se abre la válvula de ingreso de vapor al interior del cilindro termoquímico.

El agua de enfriamiento está recirculando constantemente desde el inicio de la corrida. La descarga de la biomasa se realiza de acuerdo con el incremento del amperaje, una vez el amperaje M3 llega a 7A (inicialmente se encuentra aprox en 5,4), se suelta el tornillo y se permite la salida del material, cuando el amperaje baja de 6A, nuevamente se aprieta el tornillo del sistema de sello 2, manteniendo la presión dentro del sistema. De esta manera la salida del material se realiza por pulsos de biomasa, ya que si el si el resorte se encuentra suelto, el tornillo transportará toda la biomasa a la salida despresurizando el equipo. La salida continua de la biomasa a través del sistema, podría ser posible después de la optimización de las velocidades de operación para los flujos estudiados, así como puede ser mejorado el proceso estudiando el efecto de la resistencia que ofrece el soporte al sello de biomasa.

Tabla 19: Lista de chequeo del RPTM antes de iniciar las corridas experimentales

LISTA DE CHEQUEO DE LIMPIEZA Y ARMADO								
REACTOR DE PRETRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO								
Fecha: DDMMAAAA								
Responsables:								
(Marque con una X las actividades completadas)								
	LIMPIEZA CADA PIEZA		BRIDAS				HERRAMIENTAS	
	El equipo debe estar libre de biomasa una vez este armado. Limpiar con cepillos y secar con aire		No	Sellos	Tornillos apretados	Luces iguales		
	PARTE DEL EQUIPO	X						
ALIMENTACIÓN	Tolva		No 1				2 Llaves de 9/16"	
	Rodillos de alimentación, ejes		No 2				2 Llaves de 3/4"	
	Rejilla y manguera de la salida de lixivados (ORIFICIOS)		No 3				1 Llave No 11 o 7/16"	
	Recipiente de recolección de lixivados		No 4				1 Llave Bristol 3/16 "	
	Sin fin de alimentación.		No 5				2 Llaves 15/16"	
	Cámara de ensamble de alimentación.		No 6				Llave de pico de lora	
	Ranuras con alimentación (Varilla metálica con punta)		No 7				Destornillador	
TERMO-QUÍMICO	Cuerpo sin fin		No 8				Varilla metálica con punta	
	Cilindro interno de calentamiento (Que no esté quemado)		No 9				3 cepillos de limpieza	
	Tubería de las válvulas de vapor		No 10				Aceite 3 en 1	
MECÁNICO	Cuerpo sin fin		No 11				Grasera de alta velocidad (negra)	
	Cilindro interno (Que no esté quemado)		Materiales de seguridad para el uso del equipo, cada operario debe tener:					
	Ranuras de molienda		Respiradores de media cara con cartuchos					
	Rodillo de molienda		Par de guantes de nitrilo					
	Ranuras de cilindro reducción de diametro		Par de guates térmicos					
	Tanque despresurizador tapa y cuerpo		Batas de seguridad					
	Lubricación de pistones		Gafas de seguridad					
Lubricación eje de alimentación		LISTA DE CHEQUEO PREVIA A LA ACTIVIDAD DE OPERACIÓN						
Lubricación eje de termoquímico		Verificar la lista de chequeo de limpieza y armado.						
Lubricación eje de rodamiento mecánico		Verificar listado de herramientas e implementos de seguridad						
Lubricación prenoestopa mecánico		Asegúrese de tener suficiente biomasa preparada.						
Lubricación prenoestopa alimentación		2 refractarias metálicas						
CHEQUEO ENSAMBLE EQUIPO			Recipiente de lixivados (2)					
	Ensamble alimentación		Homogenización de la biomasa a alimentar.					
	Ensamble termoquímico		Toma de muestras de la biomasa a alimentar al reactor.					
	Ensamble preno estopa alimentacion		Revise que la perilla de vapor esté en la posición OFF.					
	Ensamble mecánico		Revise que las válvulas (VBS-1, VBS-2, VBS-3, VJS-1 y VEL-1) estén cerradas.					
	Ensamble prenoestopa		Encienda todos los motores y un minuto después acciones el botón de emergencia, esto se hace para verificar que el botón de parada de emergencia esté en correcto funcionamiento.					
	Chequeo de suministros (Agua, vapor, electricidad, enfriamiento)							
							Listo para operar?	
Observaciones:								

Durante la corrida, son tabulados cada minuto los datos de amperaje del motor M1 y M3, la temperatura de la zona de la zona de tratamiento termoquímico, la presión del sistema y la temperatura de la molienda.

Cierre de actividades.

Antes de parar el reactor, los operadores deben eliminar la mayor cantidad de material de la parte interna del reactor como sea posible, esto se logra dejando encendido todos los motores durante un tiempo prudencial de 10 minutos luego de haber alimentado los últimos gramos de biomasa, esto garantiza que la cantidad de biomasa en el reactor disminuya, para facilitar las labores de limpieza.

Una vez terminada la corrida se espera a que el equipo se enfríe, se lleva a cabo el desarmado, limpieza y armado nuevamente del RPTM. Para un mayor detalle de las actividades realizadas con el equipo, en el Anexo A, se encuentra el Manual de Operación segura del reactor, que se resume en la siguiente sección.

4.2.3.5. Manual de operación segura del Reactor de Pretratamiento Termomecánico (RPTM).

La información descrita en el documento ANEXO A se refiere directamente a la operación y mantenimiento del Reactor de Pretratamiento Termo-mecánico, en el cual se consigna el protocolo que se debe seguir por seguridad de los operarios y protección del reactor. Este manual fue realizado en conjunto con una tesis de pregrado¹³⁸.

¹³⁸ MORANTES, Christian, CÁRDENAS, Marco. Elaboración de una metodología para el desarrollo de los procesos de tamizado, impregnación (ácido sulfúrico diluido) y pretratamiento con el reactor piloto termomecánico para la producción de etanol a partir de biomasa. Universidad Industrial de Santander. Escuela e Ingeniería Química. 2016

Unidad 1: Introducción Descripción general y funcional, localización y requisitos para la operación del reactor de pretratamiento. Además, se establece el propósito y recomendaciones para la comprensión del manual.

Unidad 2: Descripción de seguridad, peligros para la salud y controles debido a las características específicas de este equipo, que incluyen reacción química, vapor a presión considerable, reactivo (ácido sulfúrico) y temperaturas altas; esta sección establece los riesgos potenciales asociados a la operación y mantenimiento del reactor de pretratamiento termo-mecánico, así como recomendaciones para garantizar un lugar de trabajo seguro, donde no se comprometa la integridad física del operario ni el deterioro del equipo.

Unidad 3: Descripción de los Peligros Ambientales y Controles. Se identifican los riesgos ambientales que surgen en el proceso de operación del reactor de pretratamiento, que en términos generales se pueden resumir en: emanaciones de ácido y eliminación de lixiviados, mencionando sus respectivas medidas de control para evitar o minimizar el impacto al medio ambiente, tal como la neutralización y disposición adecuada de los desechos.

Unidad 4: Procedimientos Operacionales de Inspección y Mantenimiento. Esta unidad tiene como propósito proveer una guía para los procedimientos de mantenimiento e inspección, donde se incluye periodos de inspección, instructivo de desmontaje y montaje y posibles fallos con su respectiva solución que pueden presentarse; con el objeto de evitar el deterioro del equipo y garantizar el funcionamiento y rendimiento en posteriores operaciones.

Unidad 5: Procedimientos de Operación. El objetivo es proporcionar a los operadores una descripción de cómo debe ejecutarse el encendido, calentamiento, puesta en marcha y apagado.

Unidad 6: Capacitación del personal. Establece el nivel de conocimiento requerido para operar el reactor de pretratamiento de forma segura y eficaz, donde el operario debe revisar como mínimo el manual de procedimiento seguro y conocer las normas del laboratorio.

Unidad 7: Información en caso de emergencia. Provee información de las líneas telefónicas de emergencia de la Universidad Industrial de Santander y de instituciones competentes como el cuerpo oficial de bomberos para situaciones de emergencia e información de Industrias Acuña Limitada (INAL) para eventuales reparaciones del reactor.

Unidad 8: Bloqueo de servicios industriales. Esta unidad tiene como propósito instaurar un procedimiento para el bloqueo de servicios industriales como el suministro de vapor, energía eléctrica y agua del proceso, con el fin de facilitar el corte de los mismos cuando así se requiera.

Mediante el conocimiento de las variables que afectan la operabilidad del equipo en esta corrida se toma de base para se reflejan las múltiples el enfriamiento en la zona de molienda se realizó manualmente con agua (aprox 6 °C), adicionada de acuerdo con el amperaje del tornillo del sin fin de molienda. La zona de tratamiento mecánico se calienta debido a la fricción entre la biomasa y los elementos que encuentra en su recorrido por el sistema, los cuales están diseñados para que haya un alto grado de cizallamiento de la biomasa, lo que causa un calentamiento de la zona de molienda debido a la fricción, la fricción aumenta la temperatura, lo cual conlleva a una reducción del contenido de humedad; si la temperatura de esta zona no es controlada, el contenido de humedad disminuirá, lo cual a su vez, incrementa la fricción más de lo requerido, incrementando el amperaje consumido por el motor, ya que como menciona Mani , un incremento en el contenido de humedad resulta en una reducción del grado de fricción entre la biomasa, el eje del tornillo y el cilindro interno , en otras palabras,

una reducción drástica de la humedad, puede causar un incremento del amperaje hasta frenar el motor

4.2.4. Metodología para la etapa de hidrólisis enzimática: La enzima que se usó fue la Novozymes Cellic® CTec3, esta enzima permite la conversión rentable de la biomasa en etanol con rendimientos 1.5 veces mayores que el anterior producto de Novozymes, Cellic® CTec2.

4.2.4.1. Cuantificación de proteína en la enzima: Para la cuantificación de proteína en la enzima se usó el kit de ensayo de proteínas BCA de *Thermo scientific*®, este kit ha sido utilizado por el NREL para la determinación de las proteínas de la enzima utilizada.

Preparación de estándares de proteína.

Se diluyó con agua el contenido de una ampolla de estándar de albúmina de suero bobino BSA en inglés, para construir la curva de calibración de la concentración de proteína en función de la absorbancia. Para esto se usó el espectrofotómetro UV-VIS Spectroquant® pharo 300 de Merck. El protocolo de preparación de las diluciones, se hizo la preparación siguiendo las instrucciones del manual técnico de ensayo de proteínas.

Preparación ensayo de proteínas BCA.

Se diluyó la enzima Cellic® CTec3, 500 veces en balones aforados de 250 ml por duplicado, se mezcló el reactivo de trabajo diluyendo el reactivo B en el reactivo A con una relación de 1:50 v/v. (A y B reactivos del kit de proteínas BSA). Seguidamente, se mezclaron 50 ul de enzima diluida con 1 ml de reactivo de trabajo y se incubó la solución a 37°C por 30 minutos, posteriormente se midió la absorbancia en el espectrofotómetro a 562 nm.

4.2.4.2. Procedimiento para el montaje de hidrólisis enzimática: La hidrólisis enzimática se llevó a cabo en el Shaker IKA® KS 4000 i control propiedad del ICP-

ECOPETROL, el cual fue trasladado a la Escuela de Ingeniería Química de la UIS, en el cual se controla temperatura, agitación y tiempo, cada una de las muestras se trabajó por duplicado.

Neutralización de biomasa pretratada. El pH de trabajo óptimo para la hidrólisis enzimática está entre 4.8 y 5.0 según estudios anteriores y de acuerdo al reporte técnico del NREL - NREL/TP-5100-63351¹³⁹.

Se preparó *buffer* de citrato de sodio 1.0 M y se diluyó a 50 mM, con el cual se preparó una solución de hidróxido de amonio en una relación 1:4 v/v. Se tomó el peso la biomasa a neutralizar para tener en cuenta la dilución. Se adicionó la solución de hidróxido de amonio diluido con un atomizador hasta alcanzar un pH de 5.0, el cual es medido con tiras de papel medidor de pH y se registró el peso de solución adicionado. Se realiza el cálculo de sólidos totales a la biomasa neutralizada.

Cálculos para hidrólisis enzimática. Se realizaron cálculos basados en los resultados de caracterización de biomasa para determinar las cantidades de biomasa pretratada, *buffer* de citrato de sodio 50 mM y enzima a adicionar, siguiendo el procedimiento analítico de laboratorio NREL/TP-5100-63351. La carga de enzima adicionada es de 20 mg de proteína /g de glucano y el % de sólidos insolubles en la hidrólisis fue del 10%.

Procedimiento experimental de montaje de hidrólisis enzimática. Para el montaje de cada uno de los ensayos y su tratamiento se realizó el siguiente procedimiento:

Se autoclavaron todos los materiales que estuvieron involucrados en la hidrólisis enzimática: Erlenmeyers, esferas de cerámica y *buffer*. Se pesó el Erlenmeyer de

¹³⁹ NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Low Solids Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass. NREL/TP-5100-63351. Colorado: 2015. 13 p.

125 ml, se adicionó y pesó biomasa pretratada neutralizada y se adicionó y pesó *buffer* de citrato de sodio 50 mM.

Se adicionó 1.5 ml de *buffer* adicional para tomar alícuota de control a las cero horas, se adicionaron y pesaron 2 esferas de cerámica por ensayo, con diámetro promedio 1.59 cm con el objetivo de favorecer la agitación, asimismo, se homogenizó el *slurry* dentro del Erlenmeyer con agitación manual y se dejó precipitar para tomar alícuota de 1.5 ml, con la cual se determinó la concentración inicial de azúcares presentes.

Se diluyó la enzima en *buffer* de citrato de sodio 50 mM en una relación 1:5 v/v para reducir viscosidad y permitir el pipeteo preciso de la solución de enzima. se adicionó la cantidad requerida de solución de enzima completando un total de 50 g de *slurry* por ensayo, se selló el Erlenmeyer con papel Darnel Wrap® y cinta adhesiva y se colocó a las condiciones de operación en el shaker, 50°C y 110 rpm.

Para cada ensayo se prepararon 3 réplicas y cada lote de hidrólisis duró 120 horas. En la Figura 102 se muestra el montaje de hidrólisis enzimática en el *shaker*.

Figura 102: Montaje de hidrólisis enzimática



El cálculo para los rendimientos se realizaron según la metodología planteada por Zhu et al, 2011, cuyos autores son del NREL y de Novozymes de China y Estados Unidos. Los rendimientos tienen en cuenta el glucano inicial, la glucosa inicial y los oligómeros iniciales, según la siguiente fórmula:

$$Y_T = \frac{Ci_T * \frac{V_T}{1000} - gi_{t0}}{gi_{t0} + gOi_{t0}}$$

Sea Ci_T la concentración final de azúcar i monomérica en el tiempo T medida por HPLC.

Sea V_T el volumen de licor en el slurry al tiempo T, dado por la ecuación:

$$V_T = \frac{W_T - gSI_T}{\rho_T}$$

Donde W_T es el peso del slurry en el tiempo T, ρ_T la densidad del licor en el tiempo T y gSI_T los gramos de sólidos insolubles totales en el tiempo T, calculados como:

$$gSI_T = \frac{W_T * \%SI}{100}$$

Donde $\%SI$ es el porcentaje de sólidos insolubles en el tiempo T.

Sea gi_{t0} los gramos de azúcar i insoluble en el tiempo t_0 , dado por la ecuación:

$$gi_{t0} = \varphi i * gSI_{t0} * \frac{\%OligómeroSI}{100}$$

Donde φi es la relación de peso molecular monómero/oligómero, gSI_{t0} los gramos de sólidos insolubles en el tiempo inicial t_0 , y $\%OligómeroSI$ el porcentaje de oligómero en la caracterización de sólidos insolubles.

Sea gOi_{t0} los gramos de oligómero de azúcar i en el tiempo inicial t_0 , dado por la ecuación:

$$gOi_{t0} = (gOi_{t0-1} * (W_{t0} - gSI_{t0})) / (W_{t0-1} - gSI_{t0})$$

4.2.5. Metodología para el análisis SEM de la biomasa pretratada. Se realizó análisis por microscopía de barrido SEM/EDS a cuatro muestras de biomasa pretratada, dos muestras impregnadas al 1%, una muestra al 2% de ácido y la muestra con el mejor rendimiento observado en la hidrólisis enzimática en el capítulo 2, del presente libro. Las muestras de biomasa por SEM/EDS en el laboratorio de microscopía del centro de investigación UIS-Guatiguará.

Para el análisis SEM se homogenizaron y pesaron 5 g de biomasa pretratada, se les aplicó un recubrimiento de carbono para disminuir la interferencia de la humedad, se realizaron aumentos a las imágenes de 200, 1000 y 15000x que permitieron observar las muestras a 400, 50 y 5 μm respectivamente, se midieron los diámetros de las partículas y las fibras observadas.

4.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

Para el análisis del proceso de pretratamiento es necesaria la evaluación del proceso desde la etapa de impregnación con ácido, hasta la etapa de hidrólisis enzimática. En primer lugar se analizarán los resultados obtenidos en la caracterización del BCA como fue recibido de Incauca, seguidamente el análisis de la etapa de impregnación y pretratamiento de acuerdo con el balance de carbono realizado y finalmente el efecto del pretratamiento sobre la biomasa pretratada con respecto a la accesibilidad enzimática de la biomasa y el análisis SEM.

4.3.1. Caracterización de BCA como fue recibido de Incauca (BCAo): Se parte de la cuantificación realizada para la materia prima utilizada, comparando la caracterización realizada al BCAo con una muestra estándar de Bagazo de caña de Azúcar del Instituto Nacional de estándares y Tecnología de los Estados Unidos, NIST¹⁴⁰, que fue originalmente caracterizada en conjunto con la Agencia

¹⁴⁰ NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY, NIST. Report of Investigation. Reference Material 8491. Sugarcane Bagasse Whole Biomass Feedstock. 28 February 2011. <https://nemo.nist.gov/srmors/certificates/8491.pdf>

Internacional de Energía (IEA), NREL y NIST. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20: Caracterización de Bagazo de Caña de Azúcar proveniente de Incauca y caracterización de muestra estándar de Bagazo de Caña de Azúcar del NIST.

Descripción	BCAo Incauca		NIST- 8491	
	Fracción másica (%*)	σ	Fracción másica (%*)	Incertidumbre expandida (%)
Extractivos en agua	4,40	0,04	4,10	1,00
Extractivos en etanol 95% (Después de extracción en agua)	1,36	0,12	1,79	0,21
Sacarosa	No detectado	-	0,10	0,03
Cenizas Totales	5,24	0,03	3,84	0,26
Cenizas libre de extractivos♣	2,88	0,39	3,45	0,16
Glucano	35,32	1,61	40,50	1,40
Xilano	21,40	0,15	22,04	0,94
Arabinano	1,81	0,11	1,49	0,33
Galactano	No detectado	-	0,28	0,33
Manano	No detectado	-	0,00	0,45
Azúcares estructurales♣	58,53	1,62	65,56	0,96
Lignina Total	21,27	0,70	24,40	1,30
Lignina soluble en ácido♣	2,73	0,02	2,40	1,60
Lignina Insoluble en ácido♣	18,55	0,07	No reportado	-
Residuo ácido insoluble♣	21,84	0,12	20,90	1,70
Grupos acetilo	4,69	0,27	3,19	0,81
Nitrógeno	No determinado	-	0,21	0,10
Cierre del balance de masa	95,50	1,79	101,56	1,80

*g de componente /g BCAo, σ Desviación Estándar, U Incertidumbre Expandida, ♣No se tienen en cuenta para el cierre del balance de masa.

Los resultados obtenidos difieren principalmente en cuanto el contenido de glucosa y de lignina presente en la biomasa. La diferencia con respecto a la lignina se debe a que la muestra de referencia 8491 suma la lignina soluble en ácido

2,4% y Residuo Ácido Insoluble %20,9 (Conocido como Lignina Klason), y en este estudio, según las normas del NREL trabajadas, se descuentan las cenizas del residuo Insoluble; si se realizara de igual manera que la caracterización del NIST, el resultado de lignina total para este estudio sería 24,57%, valor muy cercano al reportado 24,40%.

La diferencia con respecto a la glucosa puede deberse a las características propias de la biomasa analizada y/o a la forma en cómo se obtienen estadísticamente los resultados y/o a la incertidumbre de los datos obtenidos con las normas utilizadas, por ejemplo, un estudio de recaracterización de la muestra estándar 8491 de BCA¹⁴¹, por medio de 13 laboratorios en EEUU, muestra un valor de glucosa de aprox 38% (observados en la gráfica de reporte de resultados) utilizando la mediana como medida de la tendencia central.

Así mismo, otros autores han referenciado caracterizaciones del BCA, y los datos de glucano reportados son $38,59 \pm 3,45$ por Guilherme et al 2015¹⁴², 35.2 ± 0.9 por Alvez et al 2011¹⁴³ y en el estudio de Szczerbowskia et al 2014¹⁴⁴ donde referencian 10 estudios realizados con BCA por diferentes autores con valores de glucano que van desde 34% hasta 55% y reportan un total de 37.74% de glucano, para el estudio que ellos mismos realizaron.

De esta manera se puede concluir, que los datos obtenidos para la caracterización del BCA proveniente de Incauca, son muy similares a los obtenidos por el NIST y están dentro del rango encontrando en el estado del arte.

¹⁴¹ TEMPLETON, David W.; WOLFRUM, Edward J.; YEN, James H.; SHARPLESS, Katherine E. Compositional Analysis of Biomass Reference Materials: Results from an Interlaboratory Study. Bioenergy Resource. 2016, vol 9, pp. 303-314.

¹⁴² Guilherme, A. A., Dantas, P. V. F., Santos, E. S., Fernandes, F. A. N.; Macedo, G. R. Evaluation of composition, Characterization and enzymatic Hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2015, vol. 32, nro. 1, pp. 23-33.

¹⁴³ ALVES REZENDE, Camila, APARECIDA DE LIMA, Marisa, MAZIERO, Priscila, RIBEIRO DEAZEVEDO, Eduardo; GARCIA, Wanius, POLIKARPOV, Igor. Biotechnology Biofuels. 2011, vol. 4, nro. 54. 66. 1-18.

¹⁴⁴ SZCZERBOWSKIA, Danielle, PITARELOB, Ana Paula, ZANDONÁ FILHOC, Arion, PEREIRA RAMOS, Luiz. Sugarcane biomass for biorefineries: Comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrate components of bagasse and straw. 2014, vol. 114, pp. 95-101.

4.3.2. Efecto de la etapa de impregnación al 1% y 2% con ácido sulfúrico diluido en la composición química del BCA impregnado: La aplicación de cálculos de balance de materiales para la evaluación y optimización de procesos de conversión de biomasa lignocelulósica es fundamentalmente importante. Se siguió la metodología planteada por Hatzis et al 1996¹⁴⁵, en la cual desarrollaron modelos de balance de materia permitiendo seguir con precisión la distribución de carbono en sustratos lignocelulósicos a través de procesos de pre-impregnación y pretratamiento. De esta forma, proporciona información sobre la recuperación global de carbono, la recuperación de azúcares individuales y la solubilización de componentes de biomasa. El balance de materia se realizó con las ecuaciones desarrolladas, que permiten calcular los rendimientos globales del proceso para la conversión bioquímica correcta de la biomasa.

El balance de materia para el proceso de impregnación se siguió tanto en términos de masa total como de componentes individuales en términos de carbono. La elección del balance de componentes individuales se realizó para evitar complicaciones con el balance hídrico resultante de las diversas reacciones de hidratación y deshidratación, y para ilustrar claramente los cambios en la distribución de carbono en las fases líquida y sólida que se producen entre las diversas sustancias que contienen carbono durante el curso del proceso de pre-impregnación. Todos los componentes principales de la biomasa hemicelulósicos, celulósicos y las fracciones de lignina son considerados para los equilibrios de componentes individuales.

Para usar una base común de los cálculos, las composiciones de los sólidos y corrientes líquidas se convierten en moles de carbono (C-mol), utilizando información del balance de masa total y los pesos de los C-mol de los componentes. Un C-mol es la cantidad de una sustancia contenida en un mol del

¹⁴⁵ HATZIS, Christos, RILEY, Cynthia, PHILIPPIDIS, George P. Detailed Material Balance and Ethanol Yield Calculations for the Biomass-to-Ethanol Conversion Process. Applied Biochemistry and Biotechnology. 1996, vol. 57/58, pp. 443-459.

elemento carbono, es igual a la masa molecular del compuesto dividida por el número de átomos de carbono en la molécula¹⁴⁶. Una ventaja de usar C-mol como base para los cálculos es que la relación C-mol de los diversos componentes dentro de una corriente refleja la distribución de carbono en esa corriente.

La recuperación total se calcula como la fracción del carbono inicial recuperado en los sólidos y las corrientes líquidas después de la pre-impregnación o pretratamiento.

El carbono asociado con HMF y furfural se añade a la recuperación de glucosa y xilosa, respectivamente, para calcular las recuperaciones totales (En la impregnación hay pocas posibilidades de que haya degradación de azúcares). Por lo tanto, se asume que todos los HMF provienen de la deshidratación de la glucosa y de manera similar que todo el furfural proviene de la xilosa: todas las hexosas producen HMF cuando se tratan en ácido sulfúrico diluido y todas las pentosas pueden producir furfural, entre otros productos, en medios ácidos¹⁴⁷, sin embargo, el glucano y el xilano están en mayor proporción en el BCA.

Sin embargo, la reactividad de los azúcares individuales en el ácido diluido varía según el orden aproximado de xilosa > arabinosa > manosa > glucosa = galactosa¹⁴⁸ y diferentes azúcares dan rendimientos diferentes de HMF y furfural. La arabinosa da un rendimiento de furfural mucho menor que la xilosa y Manosa y galactosa rendimientos significativamente menores de HMF que el obtenido de la glucosa o fructosa¹⁴⁹.

¹⁴⁶ ROELS, J. A, *Energetics and Kinetics in Biotechnology*, Elsevier Biomedical, Amsterdam, The Netherlands, 1983, p. 330.

¹⁴⁷ FEATHER, M. S. AND HARRIS, J. F. Dehydration reactions of carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. 1973, vol. 28, pp. 161-224.

¹⁴⁸ HARRIS, J. F. *Applied Polymers Symp.* 1975, vol28, 131-144.

¹⁴⁹ FEATHER, M. *Op Cit.*

Es necesario conocer el efecto de la etapa sobre la biomasa, debido a que se utilizó la temperatura máxima recomendada¹⁵⁰, con el fin de mejorar la difusividad del ácido sulfúrico diluido en el BCA, que a las condiciones estudiadas está garantizada. El proceso de impregnación se llevó a cabo a una temperatura de 80°C durante 2 horas.

Es necesario conocer el efecto que causa la etapa de impregnación sobre la biomasa, ya que a esta temperatura, tiempo y concentración de ácido, se puede dar la hidrólisis de componentes y la solución residual restante después de la impregnación que debe retirarse para aumentar el % de sólidos al ingreso del pretratamiento puede a) ingresar nuevamente al proceso en la etapa de hidrólisis enzimática, si hay un alta solubilización de azúcares, b) ir a tratamiento de aguas ó c) ingresar a una etapa de recuperación del ácido sulfúrico diluido. La decisión sobre el destino del líquido residual, depende de cómo afecta la economía del proceso.

Se asumió en este caso, que la solución residual sería llevada a un posterior tratamiento de aguas, ya que la experimentación realizada en la hidrólisis enzimática no se realizó con la solución residual ácida en exceso del proceso de impregnación donde están contenidos azúcares solubilizados, ya que el efecto del ácido adicional podría representar disminución de los rendimientos de la etapa de hidrólisis cuyo objetivo es determinar la efectividad del pretratamiento. En este sentido, el análisis de resultados se enfocará en obtener la menor solubilización posible de azúcares en la etapa de impregnación.

Los resultados de caracterización de las corrientes de la etapa de impregnación se muestran en la Tabla 21, donde se cuantifican las fracciones de sólidos insolubles y la fracción del licor, en la cual se determinaron los monómeros y oligómeros. Con la caracterización se puede analizar parte del proceso, pero sólo con el

¹⁵⁰ ELANDER, Richard T. Experimental Pretreatment Systems from Laboratory to Pilot Scale. Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals, Primera edición. Editado by Charles E. Wyman. 2013, p 432.

balance de masa, se puede llegar a conclusiones concretas del efecto de la impregnación sobre la biomasa.

Tabla 21: Resultados de caracterización del BCA-impreg, donde se caracterizaron los sólidos insolubles y el licor resultante.

Concentración ácido sulfúrico en impregnación		→	1%	2%
ST-impreg		%	23,21±0,93	24,28±0,57
SI-impreg / ST-impreg		%	92,65±1,02	83,42±0,43
Sólidos Insolubles después del proceso de impregnación	Cenizas Totales	%	3,12±0,1	5,56±0,2
	Lignina	%	21,27±0,61	24,4±0,87
	Glucano	%	38,89±0,7	39,00±0,42
	Xilano	%	21,01±0,14	18,00±0,75
	Arabinano	%	0,45±0,04	0,55±0,02
	Grupos acetilos	%	4,01±0,01	2,58±0,47
Monómeros en licor-impreg	Glucosa	g/l	0,04±0,00	0,17±0,022
	Xilosa	g/l	0,26±0,001	0,23±0,014
	Arabinosa	g/l	1,25±0,001	1,22±0,017
	Ácido acético	g/l	1,42±0,002	2,87±0,052
Oligómeros en licor-impreg	Glucosa	g/l	1,73±0,22	1,74±0,01
	Xilosa	g/l	2,62±0,13	7,65±0,05
	Arabinosa	g/l	0,19±0,04	0,62±0,01

% (g de componente/g BCA-impreg)

g/l (g componente/l licor de impregnación)

Concentración de ácido sulfúrico % (g ácido/g sln)

En la Tabla 21, se reporta el % de sólidos totales y sólidos insolubles con respecto a los sólidos totales del slurry de BCAimpreg. Los sólidos totales ingresan aproximadamente a 24% a la etapa de pretratamiento (reduciéndose el %ST a un rango de 40-70%, al ingreso de la zona de pretratamiento), pero la relación de sólidos insolubles si varía, mayor para la concentración del ácido del 2%, con lo que se puede inferir que hay mayor solubilización de componentes a mayor cantidad de ácido. Esta variación de los sólidos puede está relacionada con la solubilización de carbohidratos, ácido acético y extractivos.

El análisis de los componentes remanentes en los sólidos insolubles del BCAimpreg, debe realizarse con base en el balance de materia del proceso, ya

que con la caracterización se obtiene la cantidad de cada componente en la muestra obtenida (información necesaria para el balance por componentes), pero sólo con la caracterización no es posible determinar la cantidad de BCAo hidrolizado en el proceso.

Con respecto al licor, si es posible obtener un estimado de la solubilización de componentes, ya que inicialmente no hay azúcares solubilizados y la fracción de licor es similar; con los datos hallados experimentalmente en la caracterización, se puede deducir que hay mayor cantidad de oligómeros en la solución que monómeros. Por ejemplo, en el caso de la glucosa para la misma solución con una concentración del 1% hay una concentración de monómeros de 0,4 g/l y de oligómeros de 1,73 g/l, y cuando se aumenta la concentración de ácido a 2%, aumenta a 0,17 g /l para monómeros y se mantiene prácticamente igual para los oligómeros 1,74 g/l. En el caso de la xilosa hay mayor evidencia de hidrólisis, ya que la energía de activación es menor para la conversión del xilano que para el glucano, lo cual se ve reflejado en la solubilización de monómeros, 0,26 al 1% de ácido y 0,23% al 2% de ácido, los cuales presenta prácticamente la misma concentración, pero con respecto a los oligómeros, aumentan del 2,62 g/l a 7,65 g/l con el cambio de la concentración de ácido del 1 al 2%.

Esto se comprueba con el balance de masa realizado cuyos resultados se muestran en la Tabla 22 y la Tabla 23, donde los monómeros al 1% presentan la menor solubilización de glucosa (0,08%) y xilosa (0,88%) y en caso de oligómeros la solubilización aumenta a 1,25% para la glucosa y 2,05 para la xilosa. Con respecto a la impregnación con una concentración de ácido del 2%, la solubilización a monómeros se mantiene prácticamente constante, 0,33% para glucosa y 0,78% para la xilosa, sin embargo la solubilización a oligómeros aumenta a 7,14% para los oligómeros de xilosa, que en este caso, si la solución residual de impregnación es descartada, conllevaría a pérdidas importantes para el proceso.

Tabla 22: Resultados del balance de masa para la etapa de impregnación con concentración de ácido de 1%.

Compuesto	Entrada impregnación Sólidos Insolubles % Peso seco C-mol inicial [g]		Salida de la impregnación									Recuperación (% C entrada a la impregnación)	
			Sólidos Insolubles % Peso seco C-mol [g] % C inicial			Licor							Total (C-mole)
						Monómeros g/l C-mol [g] % C inicial			Oligómeros g/l C-mol [g] % C inicial				
Glucosa	35,32	33,96	38,39	32,96	97,04	0,04	0,03	0,08	1,73	1,21	1,25	34,20	100,69
Xilosa	21,40	20,58	21,01	18,45	89,64	0,26	0,18	0,88	2,62	1,84	2,05	20,46	99,44
Arabinosa	1,81	1,74	0,45	0,39	22,20	1,25	0,88	50,30	0,19	0,13	0,60	1,39	80,15
Ácido Acético	4,69	4,51	4,01	3,44	76,33	1,42	0,99	22,05	0,00	0,00	0,00	4,44	98,39
Lignina	21,27	24,49	22,34	22,97	93,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	22,97	93,77
Furfural													
HMF													
Total		85,29		78,20	91,69		2,08	2,44		3,18	3,73	83,46	97,86

Tabla 23: Resultados del balance de masa para la etapa de impregnación con concentración de ácido de 2%.

Compuesto	Entrada impregnación Sólidos Insolubles % Peso seco C-mol inicial [g]		Salida de la impregnación									Recuperación (% C entrada a la impregnación)	
			Sólidos Insolubles % Peso seco C-mol [g] % C inicial			Licor							Total (C-mole)
						Monómeros g/l C-mol [g] % C inicial			Oligómeros g/l C-mol [g] % C inicial				
Glucosa	35,32	33,96	39,00	33,48	98,58	0,16	0,11	0,33	1,74	1,22	1,24	34,81	102,50
Xilosa	21,40	20,58	18,00	15,45	75,09	0,23	0,16	0,78	7,65	5,36	7,14	20,97	101,91
Arabinosa	1,81	1,74	0,55	0,47	27,13	1,22	0,85	49,10	0,62	0,43	1,60	1,76	101,18
Ácido Acético	4,69	4,51	2,58	2,22	49,11	2,87	2,01	44,57	0,00	0,00	0,00	4,23	93,69
Lignina	21,27	24,49	21,33	24,37	99,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,37	99,48
Furfural													
HMF													
Total		85,29		75,99	89,09		3,14	3,68		7,01	8,22	86,14	101,00

Con respecto a la arabinosa que representa menos del 2% del BCAo, se hidroliza aproximadamente la mitad en el proceso de impregnación. Con respecto al ácido acético, la solubilización es del 22% para una concentración de ácido en la impregnación del 1% y de 45% para una concentración del 2%. En este caso, es importante que el ácido acético sea separado del proceso ya que es un inhibidor de la etapa de fermentación. Sin embargo, para mejorar los rendimientos del proceso sin afectar la solubilización de azúcares, se puede implementar una etapa de deacetilación con la cual más del 80% del ácido acético es separado del proceso¹⁵¹.

La etapa de pre-impregnación ha sido ampliamente utilizada^{152 153 154}, como método de difusión del ácido en la biomasa a pretratar, ya que cuando se opera a altas cargas de sólidos, la impregnación con spray dentro del reactor, no ha mostrado buenos resultados¹⁵⁵. Sin embargo, pocos estudios se encontraron en la literatura referentes al efecto de la pre-impregnación con respecto a la solubilización de componentes durante esta etapa. En estudios realizados con rastrojo de maíz a 50°C y 1,5 h, se caracterizaron los sólidos insolubles en muestras antes y después de la impregnación y se asumió que el cambio en la composición de la biomasa se debe principalmente a la solubilización de extractivos¹⁵⁶, pero en ese estudio no se realiza un balance de masa para confirmarlo.

¹⁵¹ CHEN, Xiaowen; SHEKIRO, Joseph; FRANDEN, Mary Ann; WANG, Wei; ZHANG, Min; KUHN, Erik; K JOHNSON, David; TUCKER, Melvin P. The impacts of deacetylation prior to dilute acid pretreatment on the bioethanol process. *Biotechnology for Biofuels*. 2012, vol 5 nro.8, pp. 1-14.

¹⁵² BALLESTEROS, Ignacio; NEGRO, José; OLIVA, José Miguel; CABAÑAS, Araceli; MANZANARES, Paola; BALLESTEROS, Mercedes. Ethanol Production From Steam Explosion Pretreated Wheat Straw. *Applied Biochemistry Biotechnology*. 2006, vol. 139-132, pp. 496-508.

¹⁵³ WANG, Le; FAN, Xiaoguang; TANG, Pingwah; YUAN, Qipeng. Xylitol fermentation using hemicellulose hydrolysate prepared by acid pre-impregnated steam explosion of corncob. *Issue Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2013, vol. 88, nro. 11, pp.2067-2074.

¹⁵⁴ CHEN, X 2012. Op cit.

¹⁵⁵ ELANDER, 2013. Op cit.439.

¹⁵⁶ SHEKIRO, Joseph; KUHN, Erik M.; SELIG, Michael J.; NAGLE, Nicholas J.; DECKER, Stephen R.; ELANDER, Richard T. Enzymatic Conversion of Xylan Residues from Dilute Acid-Pretreated Corn Stover. *Applied Biochemistry Biotechnology*. 2012, vol. 168, nro. 2, pp. 421-433.

En general, la etapa de pre-impregnación a las condiciones establecidas solubiliza el 4,26% del carbono contenido en la biomasa proveniente del glucano y xilano a una concentración de la solución del 1%, y solubiliza 9,47% a una concentración del 2%. Si el objetivo es descartar la solución residual, la pre-impregnación debe ser menos severa, de manera que no haya pérdidas de azúcares en este proceso, reduciendo la temperatura, el ácido y/o el tiempo.

De esta manera, es recomendable utilizar menor concentración de ácido, ya que cuando la solución tiene una concentración de ácido del 2% (a las condiciones de operación trabajadas), aumenta la solubilización de azúcares en esta etapa y parte de esa solución será extraída (ocasionando la pérdida de estos componentes) para aumentar el % de sólidos al ingreso del pretratamiento.

4.3.3. Determinación del tiempo de residencia en el proceso de pretretamiento termomecánico: Para la determinación del tiempo de residencia realizaron tres corridas con el equipo de pretratamiento (dos con un flujo de 30 g/min y una con un flujo de 80 g/min) y en cada corrida se realizó duplicado de trazador, es decir, a los 10 minutos de ingresar el primer trazador al equipo (color fucsia), se alimentó el segundo trazador (color verde). El equipo se estabilizó durante 40 minutos, antes de ingresar el primer trazador al proceso.

Tabla 24: Tiempo de residencia determinado para cada una de las condiciones estudiadas en el equipo de pretratamiento termomecánico.

N° prueba	Velocidades de los motores (rpm)				Flujo alimentación (g/min)	Tiempo residencia (min)
	Tolva	Alimentación	Termoquímico	Molienda		
1	30	80	40	120	30	13'32"
2	30	80	40	120	30	15'28"
					Promedio	14'45"
4	30	160	40	180	80	8'55"

El tiempo de residencia determinado, involucra el tiempo de residencia desde el ingreso de la biomasa a la zona de alimentación y la salida al final de la zona de pretratamiento mecánico. Es necesario conocer el tiempo de residencia en la zona de pretratamiento, por lo cual, también se realizaron pruebas sólo en la zona de alimentación, con el fin de conocer el tiempo que la biomasa dura en esta etapa. Para un flujo de 30 g/min el tiempo de residencia en la zona de alimentación es de 1'42", lo cual equivale a 1,7 minutos y para el flujo de 80 g/min el tiempo de residencia en la zona de alimentación fue de 1'6", lo que equivale a 1,1 minutos.

De esta manera, conocido el tiempo de residencia de la biomasa a través de la zona de alimentación, se obtuvo el tiempo real de residencia del pretratamiento termomecánico. Para el flujo de 30 g/min, 13,05 minutos y para el flujo de 80 g/min se obtuvo un tiempo de residencia de 7,8 minutos.

El tiempo de residencia para el flujo utilizado, depende de la velocidad angular de los motores y del flujo de biomasa utilizado, ya que la zona de molienda funciona debido al empuje de la biomasa que la obliga a ser transportada a través del rodillo de molienda, es decir, a mayor flujo de biomasa, mayor es la fuerza de empuje para el transporte en esta zona. En la

Figura 103, se puede apreciar la fotografía de los diferentes tipos de biomasa obtenidos en el proceso de pretratamiento. También es posible apreciar, las características físicas de la biomasa pretratada obtenida.

Figura 103: a) Fotografía de la biomasa impregnada que entra al pretratamiento, b) Fotografía de la biomasa pretratada. (Color café: sin trazador, color rosado: trazador color fucsia, color verde: trazador de color verde).



4.3.4. Efecto del pretratamiento en la composición química de la biomasa

(BCApret): El BCA es una materia prima que tiene un alto contenido de celulosa y hemicelulosa, la hemicelulosa en este caso está compuesta principalmente de xilano. La celulosa siempre se convierte en glucosa, la cual puede ser fácilmente fermentada *Saccharomyces cerevisiae*, sin embargo, las pentosas no pueden ser metabolizadas por *S. Cerevisiae* nativa, por lo cual, el xilano puede ser separado y convertido en xilo-oligosacáridos de alto valor agregado¹⁵⁷.

Lisbeth y Barbel¹⁵⁸ en 1996 reportaron microorganismos eficientes de fermentación de xilosa entre bacterias, levaduras y hongos tanto silvestres como recombinantes. Durante los últimos 20 años, la investigación se ha centrado en la

¹⁵⁷ JAYAPAL Natasha, A.K. Samanta, KOLTE Atul P., S. Senani, SRIDHAR Manpal, K.P. Suresh, SAMPATH K.T. Value addition to sugarcane bagasse: Xylan extraction and its process optimization for xylooligosaccharides production. *Industrial Crops and Products* 2013, vol. 42, pp. 14–24

¹⁵⁸ OLSSON Lisbeth , HAHN-HÄGERDAL Bärbel. Fermentation of lignocellulosic hydrolyates for ethanol production. *Enzyme and Microbial Technology*, 1996, vol. 18, nro 5, pp. 312-331

búsqueda de estos microorganismos de fermentación de xilosa y la comprensión del metabolismo de la xilosa, mientras que menos investigación se ha referido al metabolismo de la arabinosa¹⁵⁹.

De esta manera, la conversión de los polímeros contenidos en la biomasa lignocelulósica mediante la co-fermentación de hexosas y pentosas está siendo ampliamente estudiado^{160 161 162} y ha tenido importantes avances en los últimos años, por ejemplo, con la bacteria recombinante *Zymomonas Mobilis*, se han obtenido rendimientos del 95% para la glucosa y 85% para la xilosa¹⁶³, por lo cual, la hidrólisis del xilano y la fermentación de xilosa, ha tomado gran importancia para el desarrollo del proceso de producción de etanol.

La tesis desarrollada propone que mediante el método de pretratamiento térmico, químico y mecánico planteado, es posible obtener altos rendimientos de xilosa y glucosa en las etapas conjuntas de pretratamiento e hidrólisis enzimática, aunque no se reflejen específicamente altos rendimientos de xilosa en el pretratamiento, lo cual permite que haya baja o nula formación de productos inhibidores en esta etapa.

Las diferencias en el diseño de los reactores, las concentraciones de sólidos, los métodos de calentamiento (indirectos o directos), los perfiles de calefacción/refrigeración, las características de mezclado y el grado de pre-

¹⁵⁹ Khan Zuber, Dwivedi Anjani K. Fermentation of Biomass for Production of Ethanol: A Review. Universal Journal of Environmental Research and Technology. Vol. 3, nro 1, pp. 1-13

¹⁶⁰ Long Tanya M. , Su Yi-Kai , Headman Jennifer , Higbee Alan , Willis Laura B. , and Jeffries Thomas W. Cofermentation of Glucose, Xylose, and Cellobiose by the Beetle-Associated Yeast *Spathaspora passalidarum*. Environ Microbiol. 2012, Vol. 78, nro 16, pp. 5492–5500

¹⁶¹ Danuza Nogueira Moysés 1,2, Viviane Castelo Branco Reis 1 , João Ricardo Moreira de Almeida 3 , Lidia Maria Pepe de Moraes 1 and Fernando Araripe Gonçalves Torres. Xylose Fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*: Challenges and Prospects. International Journal of Molecular Sciences. 2016, vol. 17, pp. 207

¹⁶² ZHANG Wei, GENG Anli. Improved ethanol production by a xylosefermenting recombinant yeast strain constructed through a modified genome shuffling method. Biotechnology for Biofuels. 2012, vol. 5, pp.46

¹⁶³ HUMBIRD, D.; DAVIS, R.; TAO, L.; KINCHIN, C.; HSU, D.; ADEN, A.; SCHOEN, P.; LUKAS, J., OLTHOF, B., WORLEY, M.; SEXTON, D.; DUDGEON, D. Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover. NREL/TP-5100-47764. 2011, pp.134.

impregnación de agua y/o catalizador/reactante en la biomasa afectan el rendimiento del pretratamiento y, el rendimiento de azúcar obtenido después del pretratamiento e hidrólisis enzimática^{164 165}.

La literatura a menudo reporta diferencias en el pretratamiento y los rendimientos de hidrólisis enzimática para la misma materia prima de biomasa usando las mismas condiciones nominales de severidad de la reacción de pretratamiento (es decir, pH, temperatura y tiempo de residencia). Estas diferencias en los rendimientos de azúcar en condiciones de reacción casi idénticas pueden atribuirse directamente a las diferencias en el diseño del reactor de pretratamiento^{166 167 168}.

Así mismo, se deben tener en cuenta para el análisis del pretratamiento diferencias relacionadas con la metodología y cálculos realizados para los rendimientos de las etapas del proceso, por ejemplo, adecuación de tamaño de partícula del material, % de sólidos del proceso, tipo de proceso (continuo o discontinuo), materia prima, pre-impregnación de la biomasa, tipos de enzimas utilizadas, tiempo de hidrólisis enzimática, carga enzimática, carga de sólidos de la hidrólisis enzimática, son variables que también influyen en el proceso y con las cuales es muy difícil realizar una comparación adecuada de la etapa de pretratamiento con respecto al estado del arte.

¹⁶⁴ MOSIER N, WYMAN C, DALE B, ELANDER R, LEE YY, HOLTZAPPLE M, LADISCH M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol.* 2005, vol. 96, nro. 6, pp. 673–86

¹⁶⁵ YANG B, TUCKER MP. *Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals.* Ciudad: New York. Wyman CE editor, Wiley and Sons. 2013, pp. 489–521.

¹⁶⁶ WEISS ND, NAGLE NJ, TUCKER MP, ELANDER RT. High xylose yields from dilute acid pretreatment of corn stover under process-relevant conditions. *Biochem Biotechnol.* 2009, vol. 155, nro. 1–3, pp. 418–28.

¹⁶⁷ WANG W, CHEN X, DONOHOE BS, CIESIELSKI PN, KATAHIRA R, KUHN EM, KAFLE K, LEE CM, PARK S, KIM SH, TUCKER MP, HIMMEL ME, JOHNSON DK. Effect of mechanical disruption on the effectiveness of three reactors used for dilute acid pretreatment of corn stover part 1: chemical and physical substrate analysis. *Biotechnol Biofuels.* 2014, vol. 7, nro. 1, pp. 57.

¹⁶⁸ CIESIELSKI PN, WANG W, CHEN X, VINZANT TB, TUCKER MP, DECKER SR, HIMMEL ME, JOHNSON DK, DONOHOE BS. Effect of mechanical disruption on the effectiveness of three reactors used for dilute acid pretreatment of corn stover part 2: morphological and structural substrate analysis. *Biotechnology Biofuels.* 2014, vol. 7, nro. 1, pp.1-11.

Con los datos de caracterización del BCAPret, se logra estimar la solubilización de los componentes, es necesario caracterizar el material para los cálculos del balance de masa y del rendimiento en la hidrólisis enzimática.

Cerqueira Pereira et al 2015¹⁶⁹, estudian el pretratamiento sulfúrico diluido utilizando cuatro variedades de bagazo de caña como materia prima, utilizan una concentración de ácido sulfúrico de 1,5% y 10% de sólidos totales, una temperatura de 121 °C y 30 min de pretratamiento. Aunque con algunas diferencias en el pretratamiento, utilizan BCA y una temperatura similar a la utilizada con el pretratamiento termomecánico 130°C, aunque con diferente tiempo, 8 min.

Cerqueira Pereira et al 2015, realizan el análisis a través de la caracterización obtenida de la biomasa pretratada, con lo cual es posible, tener una idea de la solubilización de componentes, que en este caso se puede observar que hay una alta solubilización, 28% de xilano y 36% de glucano en el BCAo, en el bagazo de caña pretratado disminuye el xilano al 7% y el glucano aumenta a aprox 48%.

En el caso del estudio de la etapa de pretratamiento realizada, con la caracterización del slurry del BCA pretratado, también se puede estimar el efecto que tiene el pretratamiento con respecto a la solubilización de componentes.

¹⁶⁹ CERQUEIRA Pereira Sandra, MAEHARA Larissa, MONTEIRO Machado Cristina Maria and SANCHEZ Farinas Cristiane . 2G ethanol from the whole sugarcane lignocellulosic biomass. *Biotechnology for Biofuels*. 2015, vol. 8, pp. 44.

Tabla 25: Resultados de caracterización de BCA pretratado utilizando biomasa impregnada con dos concentraciones de ácido (1% y 2%) y a diferentes flujos de biomasa en la etapa de pretratamiento

		Unidades						
Concentración ácido		% (g ácido/g sln)	1%			2%		
Flujo másico (g/min)		g/min	30	50	80	30	50	80
STpret y Spret	Sólidos Totales en slurry pretratado	% (g ST/g BCAPret)	48,24±0,01	57,05±0,48	61,65±0,02	47,61±0,15	47,08±0,40	69,48±0,82
	Sólidos Insolubles en slurry pretratado	% (g ST/g BCAPret)	44,18±0,05	50,47±0,18	52,86±2,09	43,58±0,67	48,27±0,28	60,79±0,27
Sólidos Insolubles en BCAPret	Cenizas Totales	% (g comp./g Spret)	4,36±0,09	4,78±0,09	5,40±2,9	5,67±0,07	5,34±0,03	4,58±0,18
	Lignina	% (g comp./g Spret)	23,18±0,22	24,43±0,11	25,85±0,44	20,99±0,41	18,6±0,87	22,95±0,29
	Glucano	% (g comp./g Spret)	45,27±1,7	47,82±0,49	46,50±2,03	50,37±0,01	52,87±0,08	52,31±0,19
	Xilano	% (g comp./g Spret)	16,49±0,72	11,75±0,49	12,39±0,58	13,28±0,04	10,86±0,08	11,67±0,68
	Arabinano	% (g comp./g Spret)	1,91±1,35	1,35±0,90	1,31±0,82	0,61±0,06	0,69±0,02	0,68±0,03
	Grupos acetilos	% (g comp./g Spret)	2,88±0,43	2,63±0,93	2,61±0,70	2,31±0,18	2,53±0,43	2,3±0,07
Monómeros en licor pretratamiento	Glucosa	g comp./l Lpret	0,12±0,06	0,56±0,26	1,71±0,05	0,11±0,002	0,13±0,002	0,15±0,05
	Xilosa	g comp./l Lpret	3,36±0,85	20,82±6,04	21,92±0,0	8,16±0,025	18,08±0,043	20,72±0,051
	Arabinosa	g comp./l Lpret	0,39±0,12	0,77±0,62	0,77±0,012	0,03±0,001	0,03±0,001	0,01±0,001
	Ácido acético	g comp./l Lpret	0,88±0,22	2,21±0,51	3,12±1,18	0,16±0,004	0,18±0,003	0,11±0,007
Oligómeros en licor pretratamiento	Glucosa	g comp./l Lpret	2,06±0,16	4,20±0,49	10,28±0,71	5,83±0,35	6,26±0,50	15,16±0,06
	Xilosa	g comp./l Lpret	12,93±0,64	24,27±2,22	59,94±5,92	27,64±0,05	27,27±1,7	62,04±0,21
	Arabinosa	g comp./l Lpret	0,59±0,03	0,00±0,04	0,75±0,13	0,24±0,02	0,27±0,04	0,62±0,01

En el caso del xilano, la solubilización es más evidente, ya que el BCAimpreg. Presenta una concentración de xilano en los sólidos insoluble de 21% para el 1% de ácido y de 18% para una concentración de ácido del 2%. En el caso del pretratamiento termomecánico, si hubo diferencias con respecto al flujo utilizado, principalmente en el flujo de 30 g/min, donde el xilano en los SIpret se redujo al 16% para una concentración del 1% y una concentración del 13 % para una concentración de ácido de 2%. Para los flujos de 50 y 80 g/min, el xilano en los SIpret se redujo a aprox. 12% para una concentración del 1% y aprox. a 11% para el 2%.

El glucano aumenta comparándolo con el glucano presente en el BCA impreg, (39%) el cual aumentó a aprox 47% para un pretratamiento con una concentración de ácido sulfúrico del 1% y de aprox. 51% para 2% de concentración de ácido, sin variaciones importantes con respecto al flujo de la biomasa, el aumento del glucano se debe a la solubilización de los demás componentes en la muestra, ya que cambia la relación de componentes en los SIpret.

Con respecto al licor de pretratamiento, se puede observar también, que hay menor solubilización a xilosa cuando se utiliza un flujo de 30 g/min, y se observa mayor solubilización de monómeros y oligómeros para flujos de 50 y 80 g/min, sin embargo, el porcentaje de sólidos a la salida del pretratamiento varía de acuerdo a flujo másico trabajado, por lo cual la relación de licor varía en cada una de las muestras.

En este sentido, en la Tabla 26 y Tabla 27, se muestran los resultados para el BCAPret a un flujo de 50g/min y a una concentración del ácido del 1%.

Tabla 26: Balance de masa de la etapa de pretratamiento, a) % de Recuperación de la corriente de BCA pretratado.

Compuesto	Entrada pret. C-mol [g]	Salida- Slurry de pretratamiento (BCApret)										Total (C-mole)	%Rec. entrada
		Sólidos Insolubles			Licor								
		% Peso seco	C-mol	% C de la entrada	Monómeros			Oligómeros					
					g/l	C-mol	% C de la entrada	g/l	C-mol	% C de la entrada			
Glucosa	5,61	46,50	5,50	98,01	10,28	0,01	0,23	10,28	0,08	1,42	1,00	99,66	
Xilosa	2,97	12,39	1,51	50,62	59,94	0,22	7,28	59,94	0,47	15,65	0,74	73,55	
Arabinosa	0,23	1,31	0,16	67,77	0,75	0,01	2,45	0,75	0,01	2,48	0,73	72,70	
Ácido Acético	0,62	2,71	0,29	47,63	1,30	0,03	4,59	0,00	0,00	0,00	0,52	52,21	
Lignina	4,05	25,85	3,67	90,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91	90,53	
Furfural													
HMF													
Total	13,49		11,13	82,48		0,26	1,95		0,55	4,08	88,52	88,52	

Tabla 27: Balance de masa de la etapa de pretratamiento, b) % de Recuperación de la corriente de lixiviados de la zona de alimentación y condensados.

Compuest	Licor de lixiviados alimentación en el pretratamiento							Licor de condensados en el pretratamiento							Rec. (% C entrada)
	Monómeros			Oligómeros				Monómeros			Oligómeros				
	g/l	C-mol	% C entrada	g/l	C-mol	% C entrada	%Rec. Lixiv.	g/l	C-mol	% C entrada	g/l	C-mol	% C entrada	%Rec. Cond.	
Glucosa	0,04	0,00	0,02	1,71	0,04	0,68	0,70	0,25	0,00	0,06	5,73	0,08	1,47	1,53	101,89
Xilosa	0,26	0,01	0,28	28,92	0,08	2,63	2,92	10,33	0,15	4,99	27,58	0,40	13,32	18,31	95,17
Arabinosa	1,38	0,04	19,09	0,77	0,00	1,94	21,02	1,24	0,02	7,58	1,24	0,02	7,58	15,17	108,89
Ácido Acético	6,44	0,20	31,60	0,00	0,00	0,00	31,60	5,73	0,08	13,30	0,00	0,00	0,00	13,30	97,12
Lignina	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	90,53
Furfural								0,52	0,01	0,21					
HMF															
Total		0,25	1,85		0,12	0,90	2,75		0,25	1,87		0,50	4,46	5,55	96,82

En la Tabla 26 y la Tabla 27, se puede observar la distribución de Carbono en todo el proceso de pretratamiento, observando principalmente que el 98% del glucano permanece en los sólidos insolubles que serán llevados a la hidrólisis enzimática que se realiza en una etapa posterior.

Con respecto al xilano solubilizado, este se distribuye en las corrientes de licor en el slurry de pretratamiento (22,93%), condensados de la etapa de pretratamiento (18,53%) y en menor proporción (3%) en el licor de lixiviados de la zona de alimentación. Debido al alto porcentaje de sólidos del slurry de pretratamiento y la baja producción de inhibidores en la corriente de condensados, se considera mezclar las corrientes para evitar las pérdidas de azúcares contenidos en los condensados.

La comparación del método de pretratamiento se realiza también con el estudio realizado por Lischeske et al 2016¹⁷⁰, estudio en el cual se evalúa el proceso de pretratamiento con ácido sulfúrico diluido en el reactor horizontal del NREL, con operación en continuo y una capacidad de 10 a 25 kg/h, el cual cuenta con características similares en la alimentación del material y zona de tratamiento termoquímico, incluyendo además una descompresión rápida y el paso de la biomasa a través de una boquilla de extrusión, resultando en un cizallamiento mecánico del sólido pretratado.

Así mismo, en el estudio utilizan una concentración del 1% de ácido sulfúrico, inyección de vapor dentro del sistema y etapa de pre-impregnación y aunque difieren en el tipo de materia prima utilizado, la zona de molienda del pretratamiento, ST de 30%, tiempo y temperatura del pretratamiento, es el estudio más cercano encontrado en la literatura para realizar la comparación del método de pretratamiento propuesto.

¹⁷⁰ Lischeske James J. , Crawford Nathan C. , Kuhn Erik , Nagle Nicholas J. , Schell Daniel J. , Tucker Melvin P. , McMillan James D. and Wolfrum Edward J. Assessing pretreatment reactor scaling through empirical analysis. *Biotechnology for Biofuels*. 2016, Vol. 9, pp. 213

Tabla 28: Solubilización de componentes en el licor de pretratamiento, expresados

Compuesto	Entrada pretratamiento C-mol [g]	Sólidos Insolubles		Licor				%C Rec. en el licor
		C-mol	% C Rec.	Monómeros		Oligómeros		
				C-mol	% C Rec.	C-mol	% C Rec.	
Glucosa	5,61	5,50	98,01	0,02	0,3	0,20	3,6	3,90
Xilosa	2,97	1,51	50,62	0,37	12,6	0,94	31,6	44,2
Arabinosa	0,23	0,16	67,77	0,07	29,1	0,03	12,0	41,1
Ácido Acético	0,62	0,29	47,63	0,31	49,5	0,00	0,0	49,5
Lignina	4,05	3,67	90,53	0,00	0,00	0,00	0,0	
Furfural				0,01	0,21	0,00		
HMF								
Total	13,49	11,13	82,48	0,77	5,72	1,17	8,66	14,38

como % de C recuperado en el licor.

Con respecto sólo a la etapa de pretratamiento, se analiza principalmente la solubilización de componentes, principalmente la solubilización de xilano; los mejores resultados del estudio de Lischeske et al 2016, con respecto al rendimiento del xilano total (Incluyendo monómeros y oligómeros), para un factor de severidad de 2,61, utilizando una temperatura de 160°C, con el análisis multivariable de superficie de respuesta se obtendrían rendimientos de xilosa de 76,6% y experimentalmente reportaron un rendimiento de 77,1%, para un factor de severidad de 2,91, con un tiempo de residencia de 10 minutos y 165°C, sin mencionar la concentración obtenida de furfural y sin especificar la cantidad de oligómeros y monómeros obtenidos, solo el total de xilano solubilizado. Tampoco se referencia el glucano solubilizado y si hubo alguna degradación a HMF.

Para el caso del pretratamiento termomecánico a un flujo de 80g/min y una temperatura de 130°C, con un tiempo de residencia de 8 minutos, el factor de severidad es 1,79, se pueden observar de manera resumida los rendimientos de la etapa de pretratamiento, los cuales se reportan en la Tabla 28.

Según los datos reportados en la Tabla 28, con el pretratamiento termomecánico continuo es posible obtener una solubilización de xilano del 44,2%, donde el 70% del xilano solubilizado corresponde a oligómeros, debido a la baja severidad utilizada lo cual conlleva a una producción de furfural sólo del 0,21%. Con respecto al glucano se obtuvo sólo un 3,9% de solubilización, donde el 92% del glucano solubilizado corresponde a oligómeros, sin presencia detectada de HMF, lo cual es lógico, debido a la baja solubilización de la glucano.

La conversión de los grupos acetilo en el pretratamiento, es un factor que puede ser controlado con una etapa previa de deacetilación, ya que al formar parte de la biomasa, el ácido acético va a estar presente en la solución a menos que sea retirado en alguna corriente, retirando al mismo tiempo la xilosa y glucosa hidrolizada, ya que se encuentran en la misma solución, lo cual representaría pérdidas importantes para el proceso.

Aunque los rendimientos en el pretratamiento parecen no ser buenos debido a la baja solubilización de monómeros y oligómeros, los rendimientos que permitirán evaluar el proceso será la solubilización final a monómeros obtenidos en las etapas conjuntas de pretratamiento e hidrólisis enzimática. Es muy importante resaltar la baja producción de furfural (producto de degradación del xilano) obtenido del 0,2% y la ausencia de HMF (producto de degradación del glucano) en el licor de pretratamiento.

4.3.5. Efecto del pretratamiento en la accesibilidad enzimática de la biomasa.

4.3.5.1. Hidrólisis enzimática a diferentes flujos de pretratamiento y concentración de ácido sulfúrico: Se realizó la hidrólisis enzimática a las condiciones de operación reportadas en la metodología experimental, se utilizó una concentración de sólidos insolubles de 10%, un tiempo de hidrólisis de 120 h, una carga de enzima de 20 mg proteína/g de glucano y “*whole slurry*”, es decir,

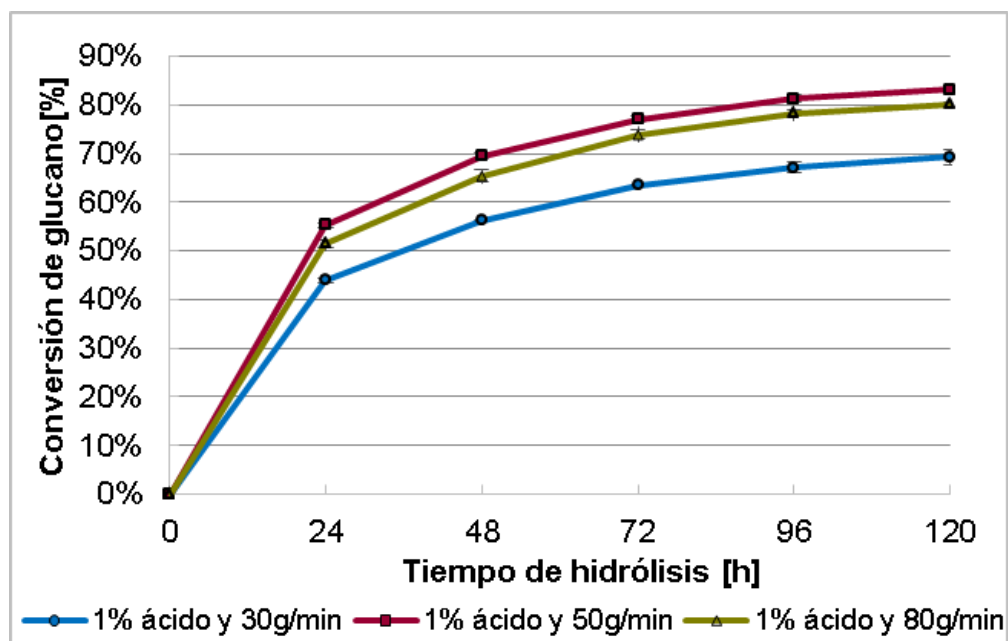
con la biomasa pretratada sin lavado, la cual comprende el licor y los sólidos insolubles obtenidos en la etapa de pretratamiento.

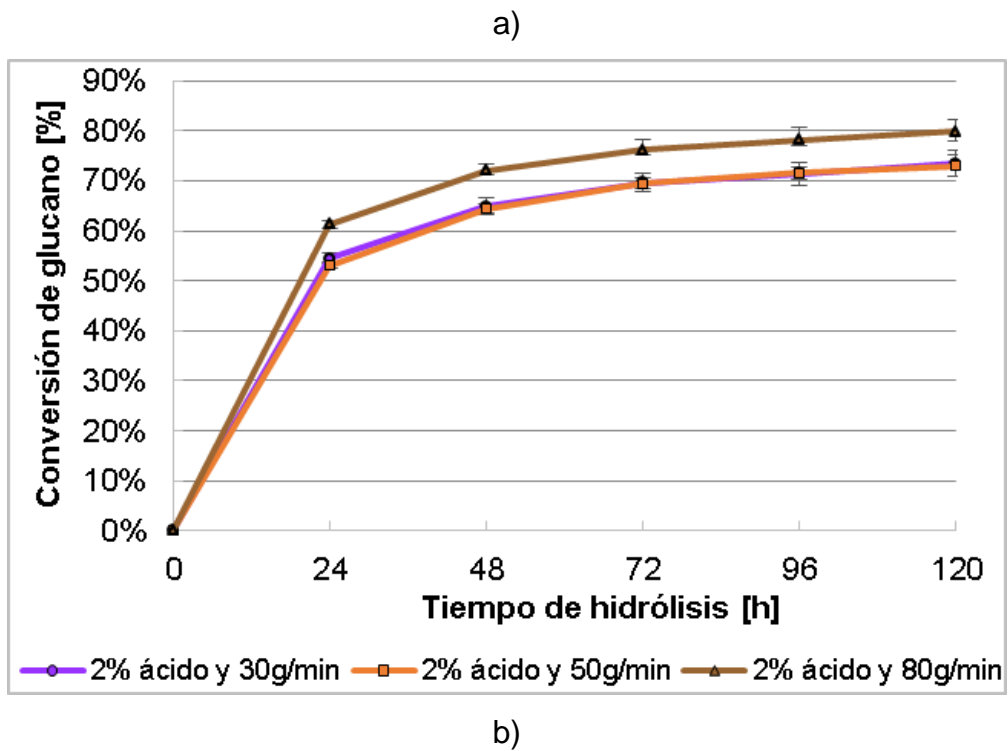
En la

Gráfica 17 y

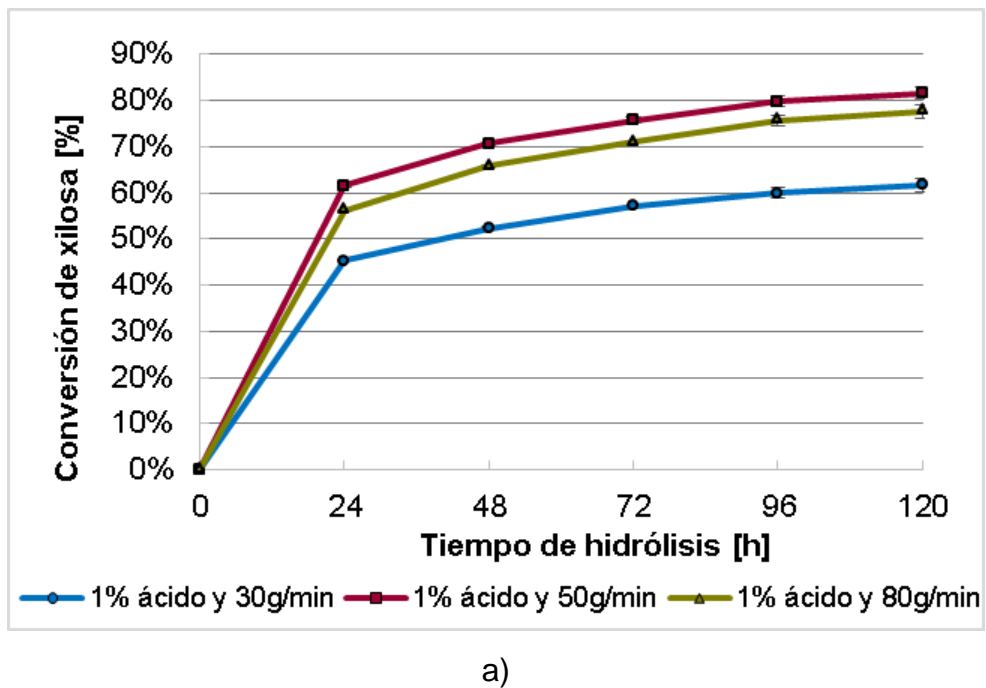
Gráfica 18, se muestran los rendimientos de la hidrólisis enzimática realizada con la biomasa pretratada térmica, química y mecánicamente. Se tomaron muestras cada 24 h, con el fin de conocer el perfil del % de conversión respecto al tiempo a cada una de las muestras. Se puede observar un patrón con respecto a la solubilización en las primeras 24 horas, para todas las muestras se obtuvieron rendimientos entre 50% y 60% para glucano y xilano, a excepción de las muestras pretratadas al 1% y 30 g/min, con un rendimiento de 44% para glucosa y 45% para xilosa. A 30 g/min aunque hay un mayor tiempo de residencia (13 min) de la muestra en el pretratamiento, con el bajo flujo de biomasa utilizado, la biomasa se somete a menores esfuerzos de corte en la zona de molienda y esto sumado a una baja concentración de ácido, puede resultar en menor accesibilidad enzimática en la muestra pretratada.

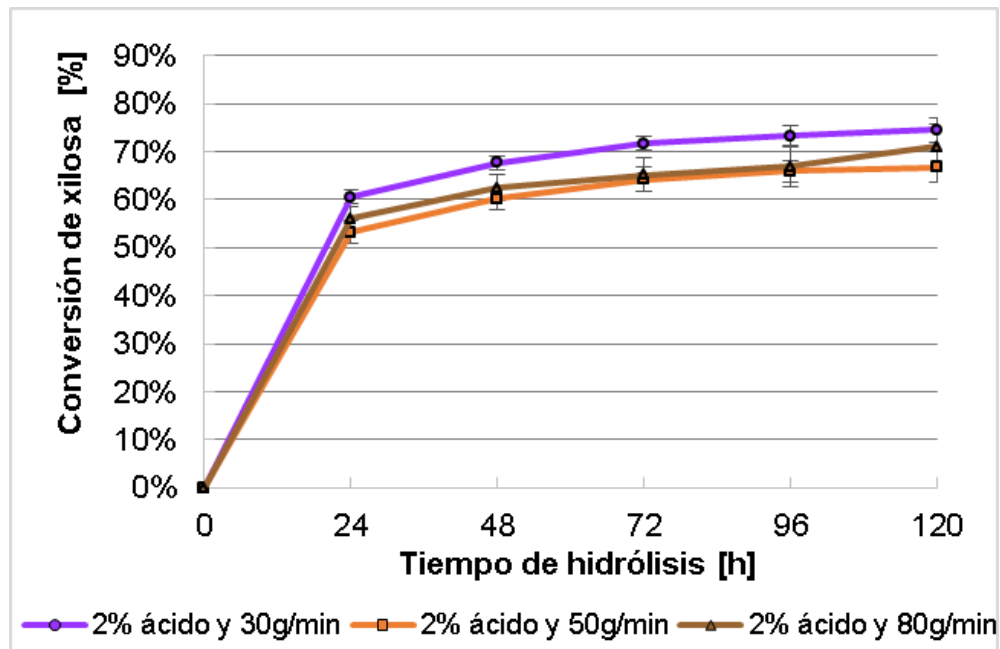
Gráfica 17: Conversión de glucano en la hidrólisis enzimática





Gráfica 18: Conversión de xilano en la hidrólisis enzimática.





b)

También se puede observar que después de las 24 horas, la pendiente (conversión/tiempo) de las muestras impregnadas al 2% con pretratamiento termomecánico es menor que cuando se utiliza una concentración de ácido de 1%. Por ejemplo, en el caso de la hidrólisis del glucano, la pendiente es el 2,70E-03 para una concentración del 1% después de las 24 horas y de 1,90E-03 para las muestras con concentración de ácido al 2%. Razón por la cual los rendimientos finales son menores, especialmente para la conversión de xilosa cuando se utiliza una concentración de ácido del 2%, ya que se esperaba que los rendimientos aumentaran para la biomasa pretratada con mayor cantidad de ácido.

Esto puede deberse a la variación de pH durante la hidrólisis, relacionada con la concentración de ácido sulfúrico en la muestra, ya que la neutralización es más difícil realizarla y requiere mayor cantidad de amonio para aumentar el pH de la solución, es posible que la reducción en la velocidad de conversión se deba a la variación de pH de la muestra durante la hidrólisis enzimática, ya que el pH, se adecuó al inicio, pero no fue controlado durante la hidrólisis debido a las pérdidas

de biomasa cuando se realizan mediciones de pH, ya que debe utilizarse el electrodo para una medición más exacta.

Se observa que hay una mayor conversión a glucosa y xilosa durante la hidrólisis enzimática cuando se realiza el pretratamiento con el 1% de concentración de ácido sulfúrico, principalmente para los flujos de 50 y 80 g/min cercanos a 80% de conversión de glucano y xilano.es en promedio de 2%.

Concentración de azúcares (monómeros y oligómeros) hidrolizados durante 120h, para diferentes flujos de alimentación y diferentes porcentajes de ácido en la biomasa pre-impregnada.

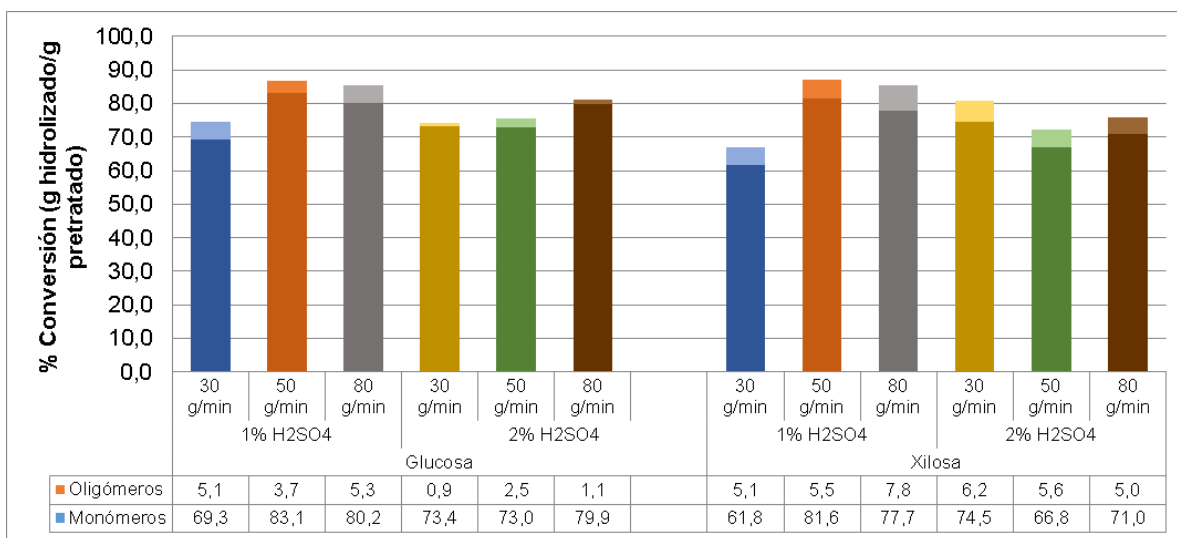
En la

Gráfica 19, se muestran los rendimientos obtenidos a las 120 h de hidrólisis enzimática, en general para todas las corridas los rendimientos totales son mayores al 70%, para la conversión de xilano y glucano. En general, se puede apreciar que los rendimientos obtenidos son mejores para la biomasa pretratada al 1%, con tendencia a una mayor hidrólisis a medida que incrementa el flujo de biomasa. En el caso de la biomasa impregnada al 1%, los rendimientos para el flujo de 50 g/min son muy similares, cercanos al 80%. Cuando se utiliza 2% de concentración de ácido hay rendimientos del 80% sin embargo, los rendimientos decrecen para para la xilosa a todos los flujos estudiados.

Sobre cada barra en la

Gráfica 19, también se pueden observar los oligómeros contenidos en el licor final, en general, cuando se pretrató la biomasa con el 1% se observó el glucano y xilano solubilizado en oligómeros de glucosa y xilosa fue en promedio 5%, de igual manera para la conversión de xilano en oligómeros de xilosa es en promedio de 1,5%.

Gráfica 19: Conversión de la hidrólisis enzimática a las 120 horas, para diferentes flujos de biomasa utilizando biomasa pretratada a una concentración del 1% y 2%.



De acuerdo a los resultados presentados, la mejor condición experimental encontrada es cuando se pretrata el BCA con un flujo de 80 g/min y una concentración de ácido del 1%. Se selecciona 80 g/min en lugar de 50g/min, ya que presentaron rendimientos similares (aprox. 80%), y es importante que el equipo opere a altos flujos de biomasa, lo cual, conlleva a reducir costos con respecto al dimensionamiento del reactor, así mismo, se lograron los mejores rendimientos con una concentración de ácido del 1%, lo que es ideal ya que menor concentración de ácido representa menores costos en el proceso global. Los rendimientos globales del proceso, se muestran en la

Tabla 29.

Tabla 29: Rendimientos globales de los procesos conjuntos para un flujo de 80 g/min y 1% de concentración de ácido.

	Descripción	% Conver.	Componente solubilizado (g)	Conversión total de glucano a monómeros	Conversión total de glucano a monómeros y oligómeros
Glucano	Glucano solubilizado a monómeros en pretratamiento	0,02	0,02	80,2%	85,5%
	Glucano solubilizado a monómeros en hidrólisis enzimática	80,2	80,2		
	Glucano solubilizado a oligómeros en hidrólisis enzimática	5,3	85,5		
Xilano	Xilano solubilizado a monómeros en pretratamiento	12,9	12,9	80,6%	87,4%
	Xilano solubilizado a monómeros en hidrólisis enzimática	77,7	67,68		
	Xilano solubilizado a oligómeros en hidrólisis enzimática	7,8	74,5		

Con una composición inicial de glucano de 35,32% y de xilano de 21,40% en el BCAo.

El trabajo realizado por Lischeske et al 2016, reporta rendimientos totales de azúcares de 95 %, con el pretratamiento desarrollado se logran rendimientos totales de azúcares del 80%, es importante mencionar que el pretratamiento

termomecánico se encuentra en puesta en marcha y tiene un alto potencial de escalado. Así, mismo, los resultados obtenidos por Lischeske et al, son obtenidos con un proceso de pretratamiento optimizado y con rastrojo de maíz como materia prima y las condiciones de severidad son de 3,2, comparado con el pretratamiento desarrollado de 1,78.

También es de aclarar que el estudio de Lischeske et al 2016, se realizó utilizando una hidrólisis enzimática diluida al 1% de carga de sólidos, 6 días de incubación y sólidos lavados para la hidrólisis, mientras que con el pretratamiento termomecánico desarrollado se utilizó un hidrólisis enzimática con un 10% de sólidos insolubles, "*Whole Slurry*" (sin lavado de los sólidos de pretratamiento) con 5 días de hidrólisis enzimática.

4.3.5.2. Hidrólisis enzimática a procesos individuales de pretratamiento termoquímico y mecánico por separado: Con el fin de conocer los efectos individuales del pretratamiento termoquímico y mecánico, se realizaron pruebas con el equipo de pretratamiento, sometiéndolo sólo a pretratamiento suministrándole vapor a la biomasa impregnada con ácido a 130°C, durante 20 min (TTQ) y solamente biomasa impregnada con ácido pasando a través de la zona de molienda del reactor de pretratamiento desarrollado (TM).

Las pruebas fueron realizadas con una concentración de ácido del 2%, ya que se esperaba obtener mejores resultados a altas concentraciones de ácido sulfúrico., así mismo, se pretrató la biomasa impregnada con ácido (IA), para poder conocer la influencia del pretratamiento en la biomasa, comparadas con el Pretratamiento Termomecánico con operación en continuo desarrollado

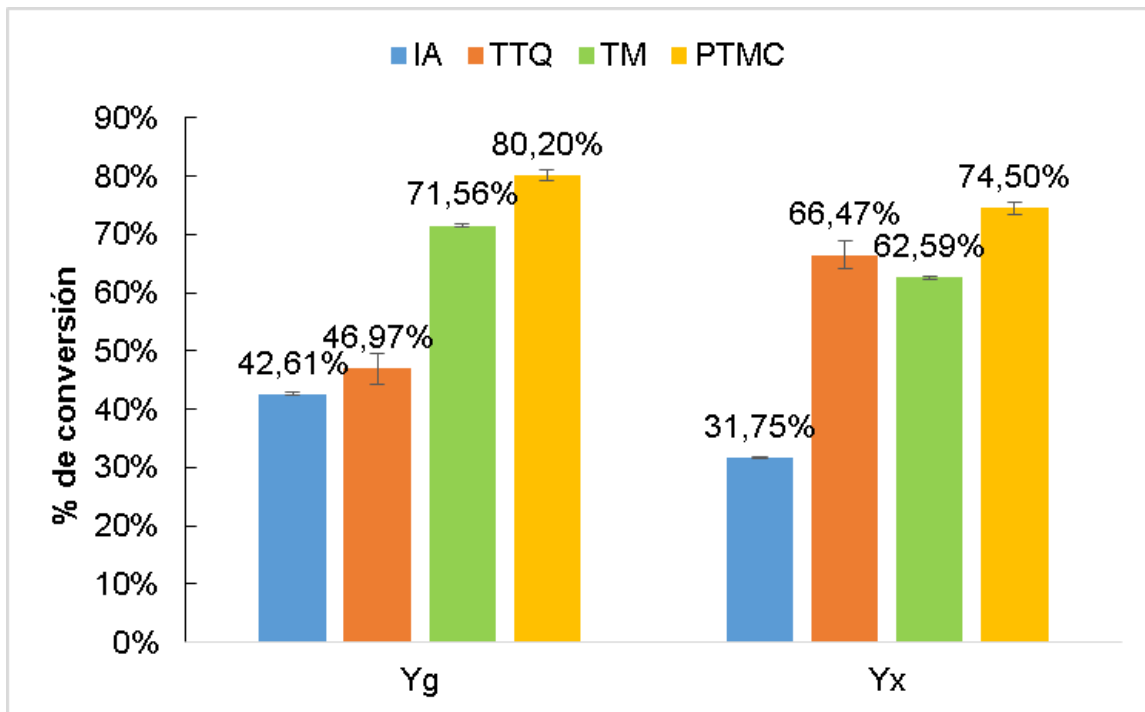
Tabla 30: Corridas experimentales con los tratamientos separados Termoquímico (TTQ) y Tratamiento mecánico (TM) en el reactor de pretratamiento desarrollado.

Ensayo	Procesamiento	Tiempo de hidrólisis [h]	Réplicas
IA	Biomasa impregnada con ácido sulfúrico diluido al 2%	120	a, b, c
TTQ	Biomasa impregnada con ácido sulfúrico diluido al 2% + Pretratamiento vapor 130°C, 20 min	120	a, b, c
TM	Biomasa impregnada con ácido sulfúrico diluido al 2% + Pretratamiento Mecánico	120	a, b, c
PTMC	Biomasa impregnada al 1% + proceso combinado pretratamiento termomecánico continuo	120	a, b, c

Los resultados obtenidos en la hidrólisis enzimática, se reportan en la ,

Gráfica 20,

Gráfica 20: Resultados obtenidos para la hidrólisis enzimática de los tratamientos separados de pretratamiento, Y_g , rendimiento de glucosa, Y_x , rendimiento de xilosa.



Como se observa en la ,

Gráfica 20, el BCA impregnado con ácido, presenta una solubilización de glucano en glucosa de 42,6% y 31,75% de conversión para el xilano en xilosa, cuando se pretrata el BCA durante 20 minutos con inyección de vapor en la zona termoquímica del equipo, manteniéndolo presurizado, el glucano no presenta una solubilización apreciable, pero si es apreciable la solubilización de xilano que alcanza el 66,47% de rendimiento, aumentando en 34,72% la solubilización del xilano en la hidrólisis enzimática. Este aumento puede deberse a que la hemicelulosa está más dispuesta al ataque enzimático por el efecto del tratamiento con vapor.

Cuando se pretrata el BCA solamente con el pretratamiento mecánico, la solubilización del glucano es de 71,56% y sobre la solubilización del xilano es 62,59%. En este caso aumenta en un 29% la solubilización del glucano y en un 30,84% la solubilización del xilano, con lo cual se puede concluir que el tratamiento mecánico tiene mayor influencia sobre la solubilización del glucano que el tratamiento termoquímico y también presenta una alta solubilización del xilano.

Así mismo, cuando se combinan los dos pretratamientos, se presenta una conversión del glucano del 80% y una solubilización del xilano del 74,5%, lo cual representa un aumento de **37,39%** en la solubilización del glucano y un aumento en la solubilización del xilano de **42,75%**. De esta manera el pretratamiento termomecánico continuo desarrollado aumenta los rendimientos del glucano en 33,2% y xilano del 8% comparándolo con el pretratamiento termoquímico.

Así mismo, el pretratamiento termomecánico continuo aumenta la conversión de glucano un 8,64% y del xilano un 12%, comparado con el método de pretratamiento termoquímico continuo. Aunque no se muestra una gran diferencia en los rendimientos, la etapa de pretratamiento termoquímico ayuda a que el

consumo energético sea menor en el motor de tratamiento mecánico. También es posible, que debido a que el proceso se realizó sin presencia de vapor, aumentara la fricción de la zona de molienda, lo que conllevaría a un mayor cizallamiento del material, lo cual, sería la causa de los altos rendimientos encontrados, que normalmente requiere un mayor consumo de energía.

4.3.6. Efecto del pretratamiento en la estructura de la biomasa por medio de análisis SEM: Las muestras analizadas por SEM pretratadas con el pretratamiento termomecánico desarrollado, exhiben una morfología desorganizada y de alta exposición de las fibras.

La estructura de pared celular más expuesta permite una mayor accesibilidad a las enzimas hidrolíticas, lo que facilita la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica, como se puede observar en las micrografías a), d), g) y j) las cuales tienen una ampliación de 200X, se pueden observar partículas de biomasa, en el caso de las muestras impregnadas con ácido al 1% d) y g), se logra observar que hay mayor cantidad de fibrillas sueltas. En la micrografía j) se observan mayores aglomeraciones de biomasa, muestra con pretratamiento a biomasa impregnada al 2%.

En las microscopias con un aumento de 1000x (50um), la muestra b) que ha sido pretratada termomecánicamente en discontinuo (estudio realizado en pasantía), se logra observar que hay aglomeraciones más compactas de menor tamaño. Con esta muestra se obtuvieron rendimientos de 85% de glucano en la hidrólisis enzimática. Esto se debe a que la zona de cizallamiento utilizada, utiliza altas fuerzas de compresión que así como mejoran la disminución de tamaño de partícula, también comprime la biomasa, lo cual tampoco es beneficioso para la acción enzimática. Las aglomeraciones observadas son del rango de 10um hasta 500 um.

En las figuras c), f), i) y l) con 15000 X de aumento, es posible observar a un tamaño de 5 μm . Todas las muestras tienen el mismo patrón de amplia desorganización estructural, observándose una estructura ampliamente amorfa, características ideales para la conversión enzimática.

En los procesos de pretratamiento cuando se impregna la biomasa con ácido sulfúrico al 1%, logran observarse aglomeraciones de biomasa en el rango de 10 a 20 μm de diámetro, observándose microfibrillas desde 700 nm hasta 14 μm de diámetro.

En el caso de la muestra pretratada con una concentración de ácido del 1% se alcanzan a observar aglomeraciones de material hasta de 400 μm . Esta podría ser una justificación de los bajos rendimientos obtenidos al 2% de ácido.

Figura 104. Micrografías SEM para diferentes muestras de biomasa pretratada

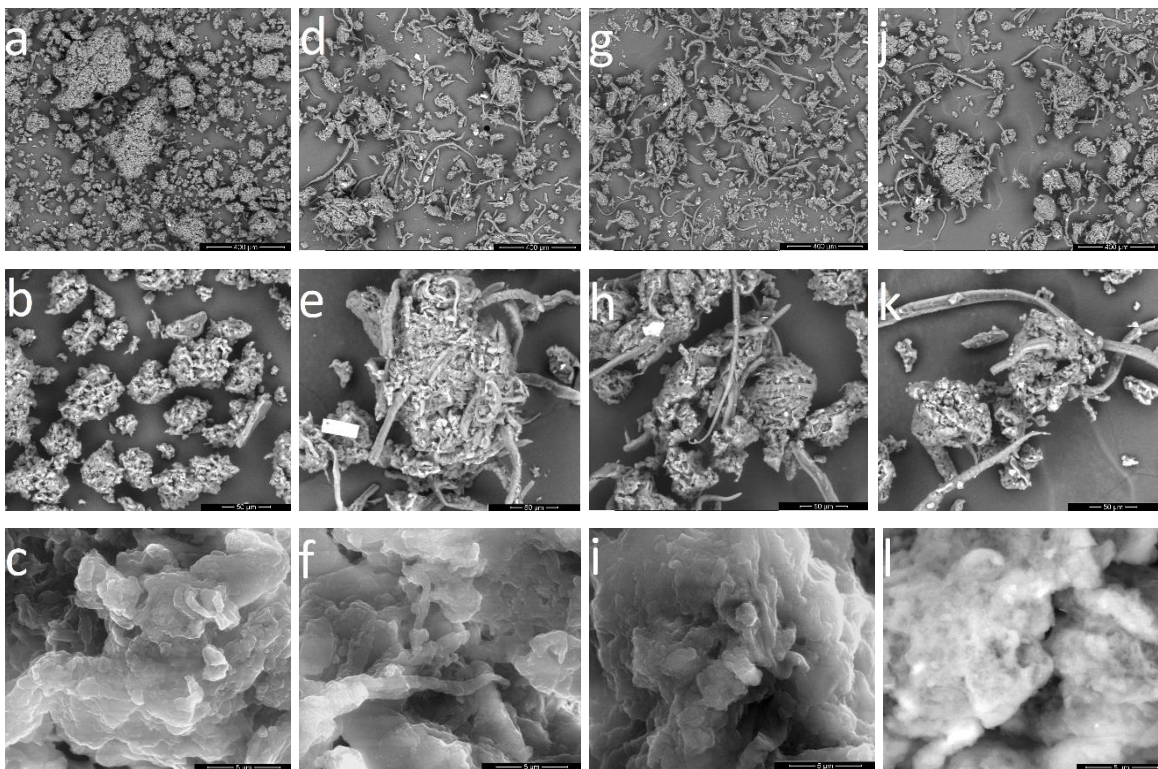
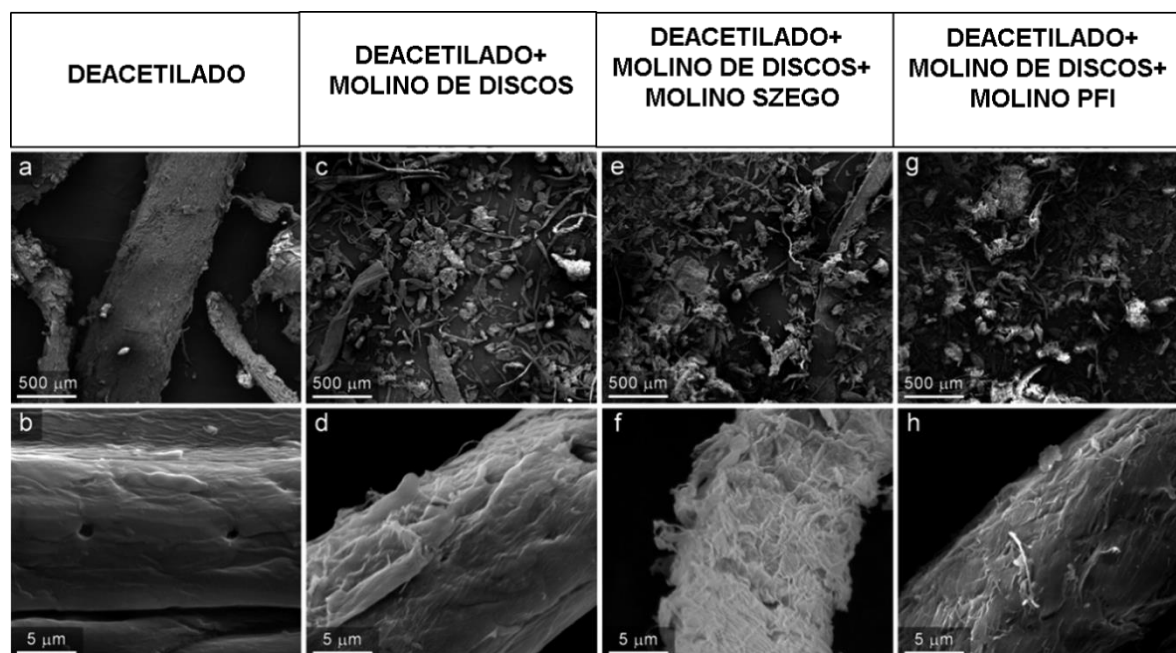


Figura 105: Microscopía SEM para imágenes (a, b, c) muestra pretratada en discontinuo con deacetilación incluida, a 200 (400 μm), 1000 (50 μm) y 15000 (5 μm)

aumentos respectivamente, (d, e, f) de la muestra PTMC 50g/min y 1% ácido sulfúrico, (g, h, i), la muestra 80 g/min y 1% ácido sulfúrico y (j, k, l) de la muestra 80 g/min y 2% ácido sulfúrico.

El proceso desarrollado por NREL, en el cual utilizan una etapa de deacetilación seguido de dos procesos de molienda han logrado obtener rendimientos del 89% de glucano y de 81% de xilano¹⁷¹, resultados muy importantes, ya han logrado realizar la hidrólisis a altas cargas de sólidos (>20% ST), obteniendo rendimientos de 230 g/l de azúcares monoméricos, obteniendo concentraciones mayores del 10% de etanol en la etapa de fermentación¹⁷².

En la Figura 106, se pueden observar las microscopias obtenidas para la biomasa con el pretratamiento combinado del NREL.



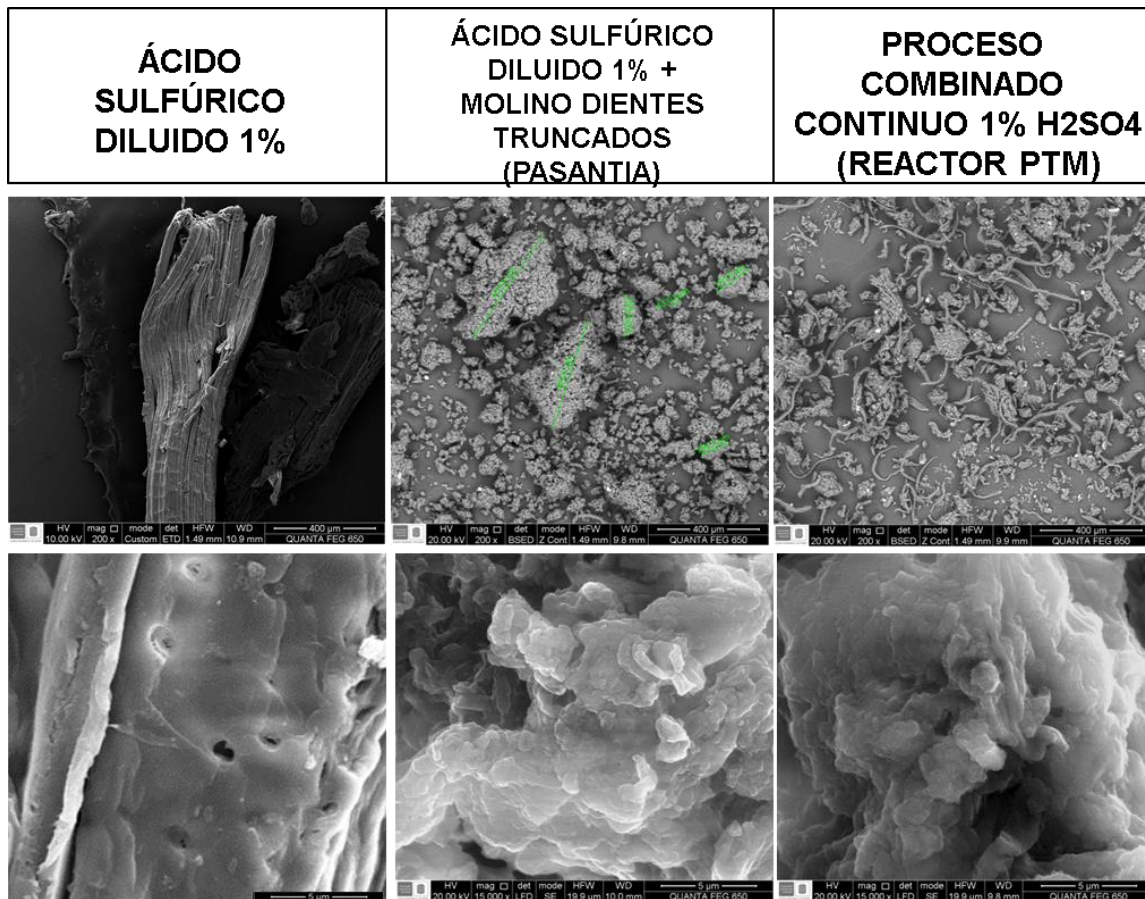
¹⁷¹ CHEN Xiaowen, WANG Wei, CIESIELSKI Peter, TRASS Olev, PARK Sunkyu, TAO Ling, and TUCKER Melvin P. Improving Sugar Yields and Reducing Enzyme Loadings in the Deacetylation and Mechanical Refining (DMR) Process through Multistage Disk and Szego Refining and Corresponding TechnoEconomic Analysis. ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, vol. 4, pp. 324–333

¹⁷² CHEN, Xiaowen; KUHN, Erik; JENNINGS, Edward W.; NELSON, Robert; TAO, Ling; ZHANG, Min y TUCKER, Melvin P. DMR (deacetylation and mechanical refining) processing of corn stover achieves high monomeric sugar concentrations (230 g/L) during enzymatic hydrolysis and high ethanol concentrations (>10% v/v) during fermentation without hydrolysate purification or concentration. Energy Environmental Science. 2016, vol. 9, pp. 1237-1245

Figura 106: Micrografías SEM de rastrojo de maíz sometido a varios tratamientos termoquímicos y mecánicos.

Así mismo, se realiza una comparación de las microscopías obtenidas con el pretratamiento termomecánico continuo desarrollado. Se puede observar que a nivel micrométrico y nanométrico la biomasa pretratada presenta una alta desorganización de las fibras, donde comparando la mejor muestra obtenida por el NREL (f), con las muestras obtenidas en el proceso, se puede observar que el pretratamiento desarrollado es muy promisorio, ya que desordena en alto grado a pared celular de la biomasa.

Figura 107: Micrografías SEM de Bagazo de caña de azúcares sometido al pretratamiento termomecánico desarrollado en la tesis doctoral.



4.4. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.

- Se logró el correcto funcionamiento del reactor de pretratamiento termomecánico desarrollado, para lo cual fueron necesarias algunas modificaciones del diseño realizado del equipo.
- Se obtuvieron condiciones de alimentación en continuo a la zona de tratamiento termomecánico del reactor de pretratamiento termomecánico, para los flujos de biomasa de 30 g/min, 50 g/min y 80 g/min.
- Se determinó el rango del tiempo de residencia para flujos de biomasa de 30G/min y 80 g/min, resultando en 13 min y 8 min.
- Se selecciona como la mejor condición experimental encontrada se da cuando se pretrata el BCA con un **flujo de 80 g/min y una concentración de ácido del 1%**. Se selecciona 80 g/min en lugar de 50g/min, ya que presentaron rendimientos similares (aprox. 80%), y es importante que el equipo opere a altos flujos de biomasa, lo cual, conlleva a reducir costos con respecto al dimensionamiento del reactor, así mismo, se lograron los mejores rendimientos con una concentración de ácido del 1%, lo que es ideal ya que menor concentración de ácido representa menores costos en el proceso global.
- Cuando se combinan los dos tratamientos termomecánico y termoquímico se obtienen mejores resultados que cuando se utilizan los procesos de manera separada.
- Las muestras analizadas por SEM pretratadas con el pretratamiento termomecánico desarrollado, exhiben una morfología muy desorganizada y de alta exposición de las fibras, lo cual es importante para la accesibilidad enzimática.

5. COMPARACIÓN TECNO-ECONÓMICA DEL PRETRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO CONTINUO (PTM+A) EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ETANOL Y EL PRETRATAMIENTO (PTD+A), CASO NREL.

Los azúcares obtenidos en la etapa de hidrólisis enzimática, pueden ser utilizados para la obtención de etanol a través de la fermentación de C5 y C6, la ruta actualmente más conocida. Sin embargo, recientemente la investigación está girando en la búsqueda de un mayor valor agregado a los productos obtenidos, por ejemplo, el caso de la producción de hidrocarburos, C₁-C₇, C₈-C₁₈, C₁₅-C₂₄, C₂₄+

La mayoría de estas tecnologías ya han empezado a ser estudiadas por instituciones académicas y compañías especializadas en tecnologías emergentes, utilizando los azúcares provenientes de la caña de azúcar y el almidón del maíz¹⁷³.

Esta tesis ha sido desarrollada en base a encontrar un método de pretratamiento que sea una alternativa orientada a lograr una mayor eficiencia en el proceso de producción de etanol, sin embargo, obtener altos rendimientos de azúcares en la hidrólisis a costos efectivos, también es muy importante para el desarrollo de otros productos de valor agregado, como la producción de hidrocarburos.

En el caso del proceso de producción de etanol (tema de estudio), la etapa de pretratamiento no sólo afecta los costos asociados a esta etapa, sino también los costos relacionados con etapas anteriores, por ejemplo, si el pretratamiento requiere tratamientos previos de molienda, el grado de reducción de tamaño de partícula incrementa los costos, así mismo el pretratamiento influye en las etapas posteriores del proceso: si es requerida o no la etapa de neutralización, los rendimientos de la hidrólisis enzimática, los tiempos de hidrólisis y la cantidad de enzimas utilizadas, y en la etapa de fermentación, los rendimientos dependen de la cantidad de azúcares hidrolizados y también se ven afectados por productos de

¹⁷³ HUMBIRD. Op. Cit., 86.

degradación provenientes de la etapa de pretratamiento. Así mismo, el pretratamiento también influye en las demás etapas del proceso como: tratamiento de agua, generación de energía y servicios industriales.

Muchos pretratamientos han demostrado ser efectivos en el laboratorio bajo condiciones en las cuales no serían viables a escala industrial. Por lo tanto, es necesario evaluar la eficacia del pretratamiento desarrollado (PTM+A), no sólo basta con la obtención de altos rendimiento en el proceso, también es necesario saber cómo influye en los costos del proceso global.

El Precio Mínimo de Venta del Combustible (PMVC) puede ser utilizado para evaluar la competitividad en costos y el potencial de implementación en el mercado de una determinada ruta tecnológica de biocombustibles celulósicos en comparación con combustibles derivados del petróleo y tecnologías establecidas de biocombustibles como el etanol basado en almidón o azúcar¹⁷⁴.

En el análisis tecnoeconómico (ATE) del proceso se utilizarán los datos experimentales obtenidos en la puesta en marcha del equipo de la etapa de pretratamiento e hidrólisis enzimática (PTM+A), si bien estos son datos obtenidos a escala banco pueden ser utilizados en el ATE, ya que los objetivos de este capítulo son: tener una estimación del potencial de la tecnología desarrollada y trazar la ruta de investigaciones futuras para la optimización de las variables de operación y la optimización del diseño del equipo de pretratamiento.

Con el ATE se busca realizar una estimación del precio mínimo de venta del etanol (PMVE), con el fin de conocer cómo influye el pretratamiento termomecánico desarrollado (PTM+A) sobre los costos del proceso, así mismo, por medio de la evaluación de unos escenarios hipotéticos, la variación en el

¹⁷⁴ DAVIS, R.; TAO, L.; SCARLATA, C.; TAN, E.C.D.; ROSS, J.; LUKAS, J.; D. SEXTON. Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbons: Dilute-Acid and Enzymatic Deconstruction of Biomass to Sugars and Catalytic Conversion of Sugars to Hydrocarbons. NREL/TP-5100-62498, p. pp.1-133

PMVE permite estimar cuáles son las variables son más influyentes, lo cual ayuda a definir hacia donde encaminar la investigación en un futuro.

En la década de los 90, el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de Estados Unidos (NREL) se orientó fuertemente hacia el desarrollo de un proceso global de producción de etanol. El primer informe tecnoeconómico fue publicado en 1999 donde presentó la topología general del proceso, lo dividió en áreas especializadas (una de ellas la de pretratamiento), y estableció el precio mínimo de venta (PMVE) como indicador comparativo de las investigaciones en este campo.

Los estudios realizados por el NREL son muy importantes, ya que es la única fuente publicada donde se muestra a nivel de detalle cada una de las estimaciones del estudio, utilizando datos de planta piloto y cotizaciones reales de equipos del proceso. Algunas consideraciones manejan una alta incertidumbre, pero es totalmente comprensible ya que es una tecnología inmadura en etapa de desarrollo de la cual no se cuenta actualmente con datos publicados de plantas comerciales para mejores acotaciones.

5.1. Estudios tecno-económicos desarrollados por el NREL: En el año 1996, el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de los Estados Unidos (NREL), desarrolló la base de datos de las propiedades físicas en Aspen Plus para los componentes de biomasa lignocelulósica¹⁷⁵.

Los datos de propiedades físicas de muchos de los componentes clave utilizados en la simulación para el etanol procedente de biomasa lignocelulosa, no estaban disponibles en las bases de datos de propiedades estándar de Aspen Plus. De hecho, muchas de las propiedades necesarias para simular con éxito este proceso no estaban disponibles en ninguna parte. Además, introducir las propiedades

¹⁷⁵ WOOLEY, Robert J., PUTSCHE, Victoria. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. NREL/MP-425-20685. 1996, pp. 38.

disponibles en cada simulación es incómodo y tedioso, y los errores pueden introducirse fácilmente cuando se introduce una larga lista de parámetros de las propiedades físicas.

Por lo tanto, ellos evaluaron la literatura, estimaron propiedades, y determinaron un conjunto de propiedades físicas consistentes para todos los componentes de interés y los componentes fueron introducidos en una base de datos interna del NREL para ser llamados sin ser retitulada cada simulación específica.

En el año 1999¹⁷⁶, NREL planteó por primera vez un modelo económico, que puede ser usado para predecir el costo del etanol producido a partir de biomasa lignocelulósica usando una tecnología de prehidrólisis con ácido sulfúrico diluido en cocorriente e hidrólisis enzimática, el cual también es útil para predecir los beneficios en los costos por medio de escenarios futurísticos.

El estudio se realizó en conjunto con Delta T Corporation, quienes asistieron en la evaluación del diseño del proceso, el costo de los equipos y la integración general de la planta. El diseño del proceso y el cálculo de costos para el quemador de lignina y el turbogenerador de caldera fueron revisados por Reaction Engineering Inc. y el tratamiento de aguas residuales por Merrick & Company.

En el año 2002¹⁷⁷, el diseño de proceso y la base de costos para el proceso usando rastrojo de maíz fueron actualizados. Para este estudio, NREL trabajó en conjunto con Harris Group, el diseño de procesos y el cálculo de costos para las áreas fueron mejorados a través de diseños de proveedores, costos y pruebas de proveedores en algunos casos. Además, los costos de enzimas se ajustaron para

¹⁷⁶ WOOLEY, Robert; RUTH, Mark; SHEEHAN, John; IBSEN, Kelly; MAJDESKI, Henry; GALVEZ, Adrian. Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis Current and Futuristic Scenarios. NREL/TP-580-26157. 1999, pp. 72.

¹⁷⁷ ADEN, A.; RUTH, M.; IBSEN, K.; JECHURA, J.; NEEVES, K.; SHEEHAN, J.; WALLACE, B.; MONTAGUE, L.; SLAYTON, A.; LUKAS, J. Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover. NREL/TP-6A2-46588. 2002, pp. 88.

reflejar el trabajo colaborativo entre NREL y los fabricantes de enzimas (Genencor International y Novozymes Biotech) para proporcionar una enzima adecuada para materiales lignocelulósicos.

En el 2011¹⁷⁸, la actualización refleja la visión en ese momento del NREL del proceso bioquímico del etanol e incorpora progresos en las áreas de conversión (pretratamiento, acondicionamiento, sacarificación y fermentación), optimizaciones en la recuperación del producto y una mejor comprensión de la planta de etanol (aguas residuales y servicios públicos). Las principales actualizaciones de proceso en este informe de diseño fueron:

- La composición de la materia prima se actualiza a un perfil de carbohidratos más cercano a la media esperada.
- La configuración del reactor de pretratamiento se revisa con nuevos detalles significativos.
- El ajuste de pH del slurry completo de la biomasa pretratada con amoníaco reemplazó la práctica de acondicionamiento con cal, eliminando una etapa de separación sólido-líquido
- La hidrólisis enzimática y la fermentación se modela con un reactor continuo de hidrólisis de alto contenido de sólidos y seguidamente una serie de reactores discontinuos.
- Se incluye la producción de enzimas in situ para aumentar la transparencia en el costo de las enzimas.
- La sección de tratamiento de aguas residuales se rediseñó para manejar el tratamiento de inorgánicos en las vinasas.

Hay muchos estudios relacionados con los modelos propuestos por el NREL, pero sólo se cuenta los datos de simulación y económicos del modelo publicado en el

¹⁷⁸ HUMBIRD, D.; DAVIS, R.; TAO, L.; KINCHIN, C.; HSU, D.; ADEN, A.; SCHOEN, P.; LUKAS, J., OLTHOF, B., WORLEY, M.; SEXTON, D.; DUDGEON, D. Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover. NREL/TP-5100-47764. 2011, pp.134.

año 2011, el cual será teniendo en cuenta como caso base, para el análisis del proceso de pretratamiento desarrollado (PTM+A).

5.2. DESCRIPCIÓN DEL CASO BASE DE NREL, REPORTE TÉCNICO 2011¹⁷⁹.

La planta simulada por el NREL en el 2011, tiene una capacidad para 2000 toneladas métricas de biomasa por día, las cuales representan un radio de 50 millas de recolección de rastrojo de maíz, asumiendo que el 10% de la biomasa dentro de ese radio estaba disponible para la planta.

La composición del rastrojo de maíz puede variar en composición y contenido de humedad debido a la variedad, región, clima, tipo de suelo, fertilizantes, cultivo y prácticas de almacenamiento, por lo cual, evaluaron 508 muestras de rastrojo de maíz colectadas en diferentes lugares de EEUU. De este estudio, lograron obtener la media de los datos de caracterización que utilizaron para el ATE.

El costo del rastrojo de maíz fue el reportado por la Oficina DOE de Estados Unidos, el cual paga 23\$/tonelada al cultivador y \$35/tonelada para la recolección, preprocesamiento, almacenamiento y costos de transporte, para un total de \$58,5/tonelada seca (2007).

La carga de sólidos Totales, es la cantidad de sólidos solubles en la fase líquida (Azúcares, sales) y los sólidos insolubles (Celulosa y lignina). A medida que el proceso avanza aguas abajo, los sólidos insolubles reaccionan para convertirse a solubles. La densidad del etanol utilizada fue 0,789 kg/L a 20°C. Los rendimientos describen la extensión de la reacción, el porcentaje utilizado es con respecto al máximo teórico y los bioreactores fueron modelados usando conversiones halladas experimentalmente a escala piloto.

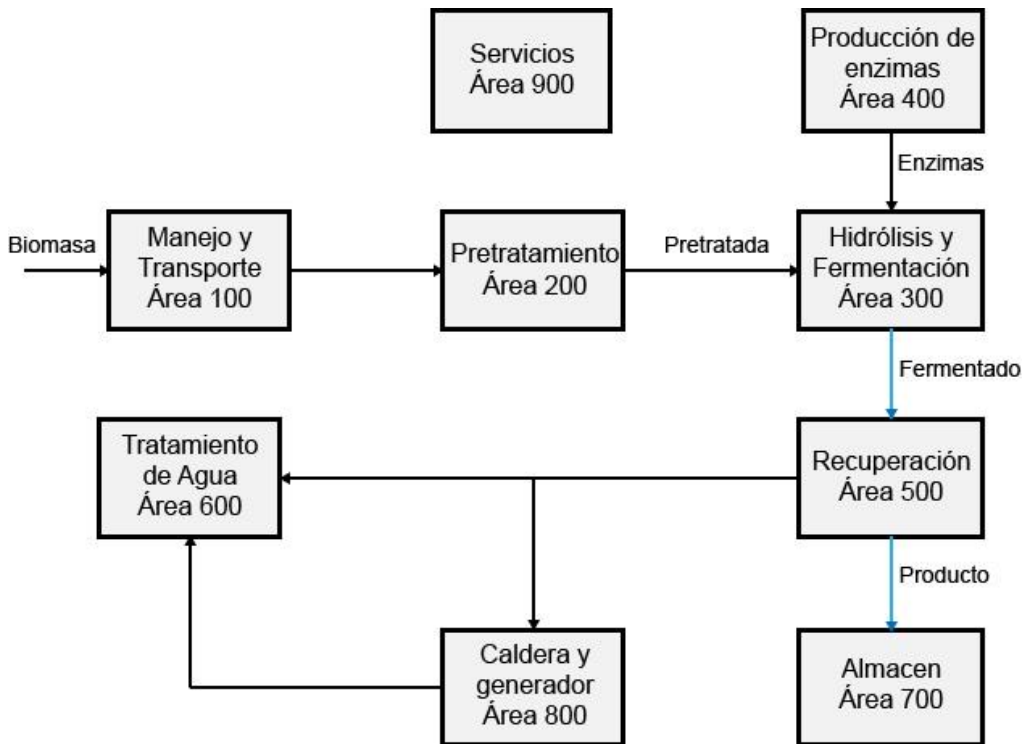
¹⁷⁹ *Ibíd.*

Se asume una “planta n”: El análisis tecnoeconómico realizado usa la economía de la “planta n”, reflejando una tecnología madura, de hecho, diferentes plantas deben haber sido construidas han usado la misma tecnología y están operando. Se que se asumió que es prudente ignorar la inflación artificial de los costos del proyecto asociados con el riesgo financiero, tiempos largos de puesta en marcha, sobrediseño de equipos y otros costos asociados con plantas pioneras.

El proceso que se describe en el reporte técnico del NREL, utiliza un pre-tratamiento (A-200) con ácido diluido, seguido de una hidrólisis enzimática y una fermentación con *Z. mobilis* (A-300), la hidrólisis es alimentada con un coctel de enzimas proveniente de la zona de producción enzimática (A-400); el etanol se recupera en la zona de destilación (A-500). El modelo incorpora también zonas adicionales como: tratamientos de aguas residuales (A-600), caldera de combustión de lignina y biogás (A-800), almacén (A-700) y servicios industriales (A-900).

El modelo del NREL es muy amplio, cuenta con 144 bloques de operaciones unitarias, 668 corrientes (462 de materia y 206 de energía), 57 componentes y 70 bloques de control, y utiliza modelos termodinámicos y propiedades físicas propias del software y algunas desarrolladas por el NREL. El modelo se estudió de manera detallada y se realizó el diagrama mostrado en el Anexo B con el fin de que el lector pueda tener una mejor comprensión del proceso, suministrando además datos adicionales del proceso global que complementan la información descrita a continuación.

Figura 108: Diagrama de bloques simplificado para el proceso estudiado



AREA 100: Manejo de la biomasa antes del pretratamiento

La biomasa es recibida en la planta con características definidas por el Laboratorio Nacional¹⁸⁰: distribución de tamaño de partícula, contenido de humedad, y densidad aparente. El sistema de transporte de alimentación (A100) lleva la biomasa a la zona de pretratamiento. Equipos de pesaje (M-101), descarga (M-102) y bandas transportadoras (C-101, C-102, C-103, C-105) conforman el Área 100 que aseguran el flujo de alimentación de 2500 toneladas diarias con 80% [p/p] de sólidos, para un total de 2000 toneladas secas diarias. En la simulación en Aspen Plus, se representa el trabajo consumido por los tornillos por medio de bombas, que en total tienen un consumo de 861 kW, incluidos a través de Fortran.

¹⁸⁰ HESS, J.R.; KENNEY, K.L.; OVARD, L.P.; SEARCY, E.M.; WRIGHT, C.T. Uniform-Format Solid Feedstock Supply System: A Commodity-Scale Design to Produce an Infrastructure-Compatible Bulk Solid from Lignocellulosic Biomass, Section 3: Pioneer Uniform Feedstock Supply System. Report No. INL/EXT-08-14752. Idaho Falls, ID: Idaho. National Laboratory, 2009. <http://www.inl.gov/bioenergy/uniform-feedstock>.

Área 200: Pretratamiento

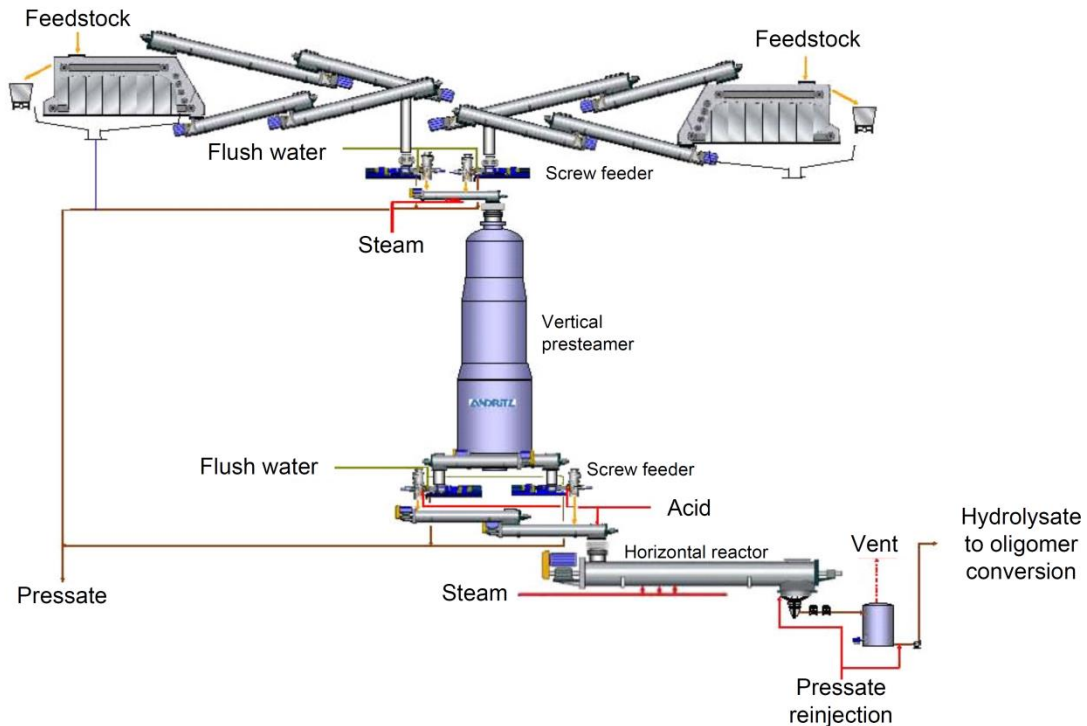
La biomasa es sometida a un pretratamiento mediante procesos térmicos y químicos en tres etapas: precalentamiento, pretratamiento ácido y tratamiento de oligómeros. El mecanismo de alimentación se compone de 5 tornillos transportadores (M-201, M-202, C201, C-202, C-203) con un consumo de 430 kW.

Se utiliza agua de proceso caliente en el tornillo sin fin (M-203) para controlar el porcentaje de sólidos totales que entra al reactor vertical (M-204), seguidamente pasa por un transportador (C-204) y enseguida pasa al reactor vertical precalentador (M-204) al cual se le inyecta vapor de media (269° C y 191 psig), por un tiempo de residencia de 10 minutos. Una serie de tornillos (C-205, M-205, C-206, C-207) alimentan el reactor horizontal (M-207) donde se adiciona más vapor (269°C y 191 psig) y una solución de H₂SO₄ al 4.7% [p/p].

El pretratamiento ácido es llevado a cabo durante 5 minutos, el porcentaje de sólidos de 26.8% a la salida del reactor, consecuencia del vapor adicionado. Continúa hacia el tanque flash (T-203) donde se recupera y direcciona el vapor con furfural hacia la zona de tratamientos de agua aprovechando el contenido energético. El consumo energético de los dos tornillos alimentadores de flujo tapón (M-203 y M-206) es de 2000 kW cada uno, los demás transportadores (C-204, M-204, C-205, M-205, C-206, C-207, M-207) un consumo de 372 kW. En total, la etapa de pretratamiento tiene un consumo total de 4802 kW, sin incluir los transportadores de los tanques flash.

El reactor utilizado para la etapa de pretratamiento es capaz de operar a alta severidad, construido en acero al carbono con todas las partes en contacto con ácido revestidas con Incoloy, el reactor tiene un costo total aproximado de 20 millones de dólares y le suma al PMVE 0,14 dólares por galón.

Figura 109: Equipo de pretratamiento utilizado en el NREL para el estudio, la planta piloto instalada es de una capacidad de 1 tonelada/día.



Seguidamente, la suspensión sería enviada al tanque de oligómeros (130°C, 20-30 min y adición de 4.1 mg H₂SO₄/g de biomasa seca) siendo luego transportada a otro tanque flash (T-204) aumentando nuevamente el porcentaje de sólidos, sumando un total de 35 a 45 minutos de tiempo total de residencia. Los fondos se descargarían en el tanque de neutralización (A-209). Esta área de hidrólisis de oligómeros esta desactivada y tampoco es tomada en cuenta para el análisis económico del proceso, debido a la baja cantidad de oligómeros producto del pretratamiento. De esta manera, el slurry proveniente del tanque flash ingresa a la zona de neutralización, (A-209), donde se agrega solución de hidróxido de amonio al 0.7% en peso.

Área 300: Hidrólisis enzimática:

El slurry neutralizado se enfría en el intercambiador (H-301) para mezclarse con el coctel enzimático en una relación de 20 mg de proteína/g de celulosa en el reactor de hidrólisis continua (T310), el porcentaje de sólidos totales en la hidrólisis es del 20%, después de un tiempo de residencia de 24 horas, es conducido al tren de hidrólisis y fermentación (F-300) discontinuo, donde se esperan 60 horas para completar un total de 84 horas de hidrólisis a 48°C.

Área 300: Fermentación:

Terminada la hidrólisis, un 10% de hidrolizado se utiliza como medio de crecimiento en el área de producción enzimática, el restante se enfría mediante la recirculación hasta alcanzar la temperatura óptima de fermentación (32°C). Corrientes de di-amonio fosfato (*DAP*), licor de maíz e hidrolizado utilizado como medio de cultivo son alimentados en el mismo equipo (F-300) y la fermentación ocurre a 32°C, 1 atm de presión y un porcentaje de sólidos totales de 19.8% [p/p]. El tiempo de la fermentación es de 36 horas. Las reacciones y conversiones en la etapa de fermentación fueron determinados experimentalmente teniendo en cuenta los inhibidores, 1,5 días después de iniciada la fermentación, el tanque es vaciado y se retiene el licor en el tanque (T-306), el porcentaje de etanol en esta etapa es de 5.4% [p/p].

Área 500: Rectificación

En la etapa de recuperación el fermentado proveniente del equipo (T-306) se calienta hasta 103°C en el intercambiador de calor (H-501) y luego ingresa sobre el cuarto plato de la torre de destilación (D-501) donde se separa alrededor del 90% del agua y el CO₂ presentes. La torre de destilación de platos (D-501) posee 32 etapas (la corriente entra al plato No. 4, contada desde el tope), tiene una eficiencia de 48%, el vapor rico en etanol es retirado cerca al tope y enviado a la torre de rectificación (D-502), el CO₂ producido en la torre (D-501) es venteado hacia la zona de tratamientos de agua con un mínimo contenido de etanol que se

recupera en el depurador de agua (T-512). Alrededor del 0.8% [p/p] del etanol alimentado sale por los fondos de la torre (D-501).

El vapor con un contenido de 40% [p/p] de etanol proveniente de la torre (D-501) es ingresado a la torre de rectificación (D-502), la cual tiene 45 platos con una eficiencia de 76%, siendo alimentado el vapor en el plato número 33 (contando desde el tope) donde se aumenta la concentración del etanol a un 92.5% [p/p]. El vapor de etanol que sale por el tope máximo de la torre (D-502), se envía al tamiz molecular (M-503) donde se deshidrata el etanol y el retenido del tamiz rico (M-503) con una concentración de etanol de 70% es recirculado a la torre de rectificación (D-502), en el plato 14 (contada desde el tope).

Un porcentaje de las vinazas que sale por los fondos de la torre calientan el (D-501) calienta el fermentado antes de ingresar a la torre (D-501), haciendo una integración energética con el intercambiador H-512, luego son enviadas al filtro prensa (S-505) para recuperar el etanol en la corriente. El retenido lignocelulósico se envía a la caldera con turbogenerador en la zona (A-800).

El etanol deshidratado es enviado a los tanques de retención horizontal (T-701), para luego ser mezclado con gasolina, esta solución de etanol desnaturalizado es almacenada para luego ser empacada y vendida.

Área 500 y Área 800: Tratamiento de aguas y generación de energía.

Una planta de tratamiento de desechos hídricos (A-500) recicla parte del agua. La zona usa digestor anaerobio y una pileta aerobia con nitrificación, deshidratación de lodos y osmosis inversa. La lignina recuperada en el equipo (S-505), es enviada a la zona de aprovechamiento energético (A-800), donde es alimentada a la caldera (M-803) y quemada para la producción de energía. No solo la biomasa recuperada es utilizada como combustible, también se alimenta el biogás procedente del biodigestor y los lodos recuperados en la zona de tratamientos de agua. Esta zona se hizo pensando en aprovechar al máximo los recursos

energéticos que esta planta podría generar, la energía no consumida es vendida a la red eléctrica.

5.3. Consideraciones técnicas del proceso utilizando el Pretratamiento Térmico con Ácido Sulfúrico Diluido (PTD+A).

ECOPETROL y el Laboratorio Nacional de Energía Renovable, NREL, desarrollaron un proyecto de investigación conjunto en el año 2014, proyecto con una inversión de 2,3 millones de dólares por parte de ECOPETROL, en el que fue testeada por primera vez biomasa lignocelulósica Colombiana para producción de bioetanol a escala Piloto. El trabajo fue finalista en la categoría de Innovación Sostenible de los Platts Global Energy Awards 2014, uno de los premios más importantes en el sector energético mundial¹⁸¹.

En el estudio realizado en Denver, Colorado, en la planta piloto del NREL, se utilizaron tres tipos de pretratamiento de biomasa a escala piloto: ácido diluido, explosión a vapor, deacetilación/ácido y agua caliente, obteniéndose mejores resultados con el pretratamiento mediante deacetilación y ácido sulfúrico diluido. El proceso se llevó a cabo a escala piloto con una capacidad de 1 tonelada/día en la etapa de pretratamiento, la hidrólisis enzimática a una capacidad de 7000 L y la fermentación con una capacidad de 9000L, el cual generó una producción de etanol total de 260-280 litros/tonelada de biomasa (68-73 galones/tonelada)¹⁸².

Unos de los principales resultados obtenidos, fue la identificación de las mayores inversiones del proceso teniendo en cuenta el aporte al PMVE de \$3,66 dólares/galón costos llevados al año 2007, las cuales se centran en la etapa del

¹⁸¹ Portafolio. Ecopetrol 'le apuesta' a combustibles 'verdes'. <http://www.portafolio.co/negocios/empresas/ecopetrol-le-apuesta-combustibles-verdes-55666>. Publicado el 23 de octubre de 2014.

¹⁸² Castillo E., Acero J, Garzón L., Casas O., Elander,R., Shekiro J., Tao L. Producción a Escala Piloto de Etanol lignocelulósico a partir de Biomasa Colombiana. XVIII Conferencia Internacional sobre Palma de Aceite. 2015.

pretratamiento con ≈\$0,85, tratamiento de aguas ≈\$0,65 y la planta de energía ≈\$0,9¹⁸³.

Para efectos de la tesis, fue posible contar con los datos técnicos obtenidos para una de las corridas de pretratamiento con ácido sulfúrico diluido realizado por NREL, el cual será nombrado de aquí en adelante como caso PTD+A, con el cual es posible contar con rendimientos del proceso para el bagazo de caña de azúcar.

La principal modificación realizada al reporte técnico del NREL del año 2011, es la inclusión de una etapa previa de deacetilación en los costos de capital (la etapa de deacetilación puede incrementar los rendimientos de glucosa del 5¹⁸⁴ al 12%¹⁸⁵). Otro de los principales cambios fue la capacidad de la planta, mientras el NREL en su reporte técnico utilizó una capacidad de 2000 ton/día, el estudio PTD+A demostró en sus resultados finales que la tecnología era económicamente viable para plantas con capacidad superior a 800 ton/día y costo de biomasa inferior a 35 USD/ton, para el caso Colombiano. Sin embargo, en el estudio PTD+A, se consideró una capacidad de 771,8 ton/día y un costo de biomasa de 40 dólares/tonelada.

En general, el diagrama de proceso de PTD+A, difiere muy poco del reporte presentado por el NREL, pero es particularmente importante la utilización de bagazo de caña de azúcar como materia prima, ya que se puede contar con datos de biomasa en la cual se utilizó el mismo tipo de pretratamiento termoquímico y datos de la caracterización de bagazo de caña obtenidas en diferentes regiones de Colombia, así como datos de rendimientos de la etapa fermentación con *Zymomonas Mobilis* y demás rendimientos del proceso.

¹⁸³ Ibíd.

¹⁸⁴ Capítulo 2 de este libro, sección: conclusiones.

¹⁸⁵ CHEN, Xiaowen; SHEKIRO, Joseph, FRANDEN, Mary Ann, WANG, Wei, ZHANG, Min; KUHN, Erik; JOHNSON, David; TUCKER, Melvin P. The impacts of deacetylation prior to dilute acid pretreatment on the bioethanol process. *Biotechnology for Biofuel*. 2012, vol. 5, nro. 8, pp. 1-14.

El aporte más importante a este trabajo serán entonces los rendimientos obtenidos por PTD+A, en el área de fermentación, de la cual no se cuentan con datos experimentales para la tecnología desarrollada (PTM+A), el proceso de pretratamiento termoquímico es el mismo, con menor severidad, lo que permitió una disminución considerable de furfural del 5 al 0,2% y no se evidenció presencia de HMF, mientras que el proceso PTD+A hay una conversión del 0,3% HMF, compuestos que son inhibidores para la etapa de fermentación, por lo cual, se creería que los rendimientos en la etapa de fermentación podrían ser incluso mayores con el PTM+A.

La etapa de fermentación no fue considerada dentro del alcance de la tesis doctoral, ya que es de gran dificultad conseguir e ingresar al país una cepa modificada genéticamente que fermente combinadamente azúcares C5 y C6, y al utilizar otra cepa sin estas características, tampoco podría ser comparada la efectividad del pretratamiento, debido a que probablemente los rendimientos sean muy inferiores con la cepa utilizada, de esta manera se consideró razonable utilizar los datos obtenidos por PTD+A en esta etapa y los demás rendimientos del proceso.

Normalmente, los artículos publicados por el NREL donde realizan análisis económicos, son llevados experimentalmente hasta la etapa de fermentación¹⁸⁶¹⁸⁷, sin experimentación relacionada con las demás etapas del proceso: destilación, tratamiento de aguas, generación de energía, producción de enzimas, etc., y con experimentación hasta la etapa de hidrólisis¹⁸⁸, ya que el modelo planteado por el NREL, permite lograr las estimaciones de la influencia de las modificaciones en las demás etapas en el proceso global.

¹⁸⁶ CHEN, X, 2012 Op. Cit.

¹⁸⁷ CHEN, X, 2016. Op. Cit.

¹⁸⁸ CHEN, X, 2015 Op. Cit.

5.4. CONSIDERACIONES TÉCNICAS DEL CASO UTILIZANDO EL PRETRATAMIENTO TERMOMECÁNICO CON ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO (PTM+A).

La principal diferencia con el modelo tecnoeconómico desarrollado por NREL, es el equipo utilizado para la etapa de pretratamiento, permite la integración de dos etapas de pretratamiento: una de pretratamiento termoquímico y otra de pretratamiento mecánico.

La etapa de pretratamiento termoquímico se lleva a cabo a una temperatura de 130°C, 25 psi. A estas condiciones, el pretratamiento tiene un factor de severidad de 1,78, mientras que el proceso PTD+A a 158°C y 10 min el factor de severidad es de 2,7, esto sin tener en cuenta el tiempo que la biomasa pasa en el precalentador a 100°C durante 10 min.

El pretratamiento desarrollado PTM+A tiene incluida una zona de molienda en el mismo equipo, la cual tiene como fin desestructurar la biomasa reduciendo su tamaño de partícula y modificando la estructura cristalina, buscando aumentar los rendimientos de la hidrólisis enzimática, pero a su vez suma costos relacionados con el consumo energético de esta zona de cizallamiento.

5.4.1. Rendimiento de las etapas del pretratamiento y de la hidrólisis enzimática: A continuación se mostrarán los resultados obtenidos en la etapa de pretratamiento y en la etapa de hidrólisis enzimática con el proceso PTD+A y PTM+A y la manera en cómo fueron incluidos a Aspen Plus.

Tabla 31: Rendimientos de la etapa de pretratamiento para los dos casos PTD+A y PTM+A

Condición	PTD+A	PTM+A
$(\text{Glucano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Glucosa}$	$Y_{\text{glucano}} = 9.9\%$	$Y_{\text{glucano}} = 0,31\%$
$(\text{Glucano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Glucosa}_{\text{olig}}$	$Y_{\text{glucano}} = 0.3\%$	$Y_{\text{glucano}} = 3,5\%$
$(\text{Glucano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{HMF}$	$Y_{\text{glucano}} = 0,3\%$	$Y_{\text{glucano}} = \text{ND}$
$(\text{Xylano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Xylosa}$	$Y_{\text{xilano}} = 75\%$	$Y_{\text{xilano}} = 13,9\%$
$(\text{Xylano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Xylosa}_{\text{olig}}$	$Y_{\text{xilano}} = 2.4\%$	$Y_{\text{xilano}} = 33,21\%$
$(\text{Arabinano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Arabinosa}$	$Y_{\text{arabinano}} = 90\%$	$Y_{\text{arabinano}} = 9.2\%$
$(\text{Xylano})_n \rightarrow n \text{Furfural} + 2n \text{H}_2\text{O}$	$Y_{\text{xilano}} = 5.0\%$	$Y_{\text{xilano}} = 0.2\%$
Grupos acetilo \rightarrow Ácido acético	$Y_{\text{acetilo}} = 100\%$	$Y_{\text{acetilo}} = 73.4\%$

ND: No detectado por HPLC

Tabla 32: Conversión y flujo de reactivo y reactante en la etapa de pretratamiento proceso PTM+A.

Reacción	Conversión	Inicial reactante (kg/h)	Final producido (kg/h)
$(\text{Glucano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Glucosa}$	0,31%	12033,7	41,45
$(\text{Glucano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Glucosa}_{\text{olig}}$	3.50%		421,17
$(\text{Xylano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Xylosa}$	13,90%	6894,75	1089,05
$(\text{Xylano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Xylosa}_{\text{olig}}$	33,21%		2289,74

Nota: Para el flujo final de cada componente producido, se tuvo en cuenta la relación de peso molecular de glucano a monómero, la cual es de 1,11 para glucano a glucosa y de 1.14 de xilano a xilosa.

Tabla 33: Rendimientos obtenidos etapa de hidrólisis para los dos casos PTD+A y PTM+A

Condición	PTD+A	PTM+A
Temperatura	48°C	
Tiempo de residencia	3.5 días	
Carga enzimática	20 mg proteína/g glucano	
$(\text{Glucano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Glucosa}$	$Y_{\text{glucano}} = 85.6\%$	$Y_{\text{glucano}} = 80,5\%$
$(\text{Glucano})_n \rightarrow n \text{Glucosa}_{\text{olig}}$	$Y_{\text{glucano}} = 5\%$	$Y_{\text{glucano}} = 5,38\%$

$n\text{Glucosa}_{\text{olig}} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{Glucosa}$	$Y_{\text{glucano}} = 0\%$	$Y_{\text{glucano}} = 100\%$
$(\text{Xylano})_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{Xylosa}$	$Y_{\text{xilano}} = 0\%$	$Y_{\text{xilano}} = 64,5\%$
$(\text{Xylano})_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{Xylosa}_{\text{olig}}$	$Y_{\text{xilano}} = 0\%$	$Y_{\text{xilano}} = 11,18\%$
$n\text{Xylosaolig} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{Xylosa}$	$Y_{\text{xilano}} = 0\%$	$Y_{\text{xilano}} = 100\%$

Nota: Para el flujo final de cada componente producido, se tuvo en cuenta la relación de peso molecular de glucano a monómero, la cual es de 1,11 para glucano a glucosa y de 1.14 de xilano a xilosa

Tabla 34: Conversión y flujo de reactivo y reactante en la etapa de pretratamiento proceso PTM+A.

Reacción	Inicial reactante (kg/h)	Conversión	Final producido (kg/h)
$(\text{Glucano})_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{Glucosa}$	11539,1	80,5%	10312,21
$(\text{Glucano})_n \rightarrow n\text{Glucosa}_{\text{olig}}$		5,38%	620,8
$n\text{Glucosa}_{\text{olig}} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{Glucosa}$	421,178	100%	467,98
$(\text{Xylano})_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{Xylosa}$	3618,23	64,5%	2652,48
$(\text{Xylano})_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{Xylosa}_{\text{olig}}$		11,18%	404,518
$n\text{Xylosaolig} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{Xylosa}$	2289,73	100%	2601,98

El cálculo de los rendimientos en la hidrólisis enzimática se realizó mediante la siguiente fórmula, según como plantearon Zhu et al 2011¹⁸⁹, cuando se realiza la hidrólisis a todo el slurry proveniente del pretratamiento sin etapa de lavado a altas cargas de sólidos.

$$Y_g = \frac{C_g - C_{g0}}{\varphi_g C_{iso} x_{g0} + \varphi_{gos} C_{goso}}$$

Donde C_g , es la concentración de la glucosa final, C_{g0} , la concentración de glucosa inicial en la solución, φ_g la relación glucano/glucosa, C_{iso} el porcentaje de

¹⁸⁹ ZHU, Yongming; MALDEN, Marco; TORRY-SMITH, Mads; MCMILLAN, James D.; STICKEL, Jonathan J. Calculating sugar yields in high solids hydrolysis of biomass. Bioresource Technology. 2011, vol. 102, pp. 2897-2903.

sólidos insolubles, x_{g0} el porcentaje de glucano en los sólidos insolubles, φ_{gos} la relación oligómero de glucosa a glucosa y C_{goso} la concentración de oligómeros de glucosa.

De esta manera, para el cálculo del rendimiento utilizado en Aspen Plus se tuvo en cuenta los oligómeros disponibles para hidrólisis enzimática. Por lo cual, para poder incluir estos valores es necesario establecer la conversión de oligómeros a monómeros, lo cual experimentalmente no es posible, ya que no se puede conocer si la glucosa hidrolizada proviene de los oligómeros iniciales, de glucano o de oligómeros solubilizados en el transcurso de la hidrólisis enzimática. Para incluir los rendimientos obtenidos experimentalmente, se asumió que todos los oligómeros se consumieron en la reacción y se ajustó el rendimiento glucano para conservar el rendimiento final.

Utilizando la anterior ecuación en gramos, es posible conocer la glucosa total hidrolizada, con lo cual se puede convertir el rendimiento a incluir en Aspen. Por ejemplo, el rendimiento en la hidrólisis enzimática para la glucosa obtenido experimentalmente para las condiciones de la simulación fue de 81,2%, quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$0.812 = \frac{x - 41,449}{11539 * 1,11 + 421,17 * 1,11}, x = 10821 \frac{kg}{h} \text{ de glucosa}$$

A este valor le restamos la conversión del 100% proveniente de la hidrólisis de los oligómeros (467,98 kg/h), menos la glucosa inicial (41,449 kg/h), tenemos 10312,21 kg/h de glucosa que se asume sería proveniente del glucano, con lo cual, la conversión de glucano a glucosa a incluir en el simulador es 80,2%. De igual manera se procedió para la xilosa.

Tabla 35: Los rendimientos globales de la etapa de pretratamiento e hidrólisis enzimática.

Reacción	Inicial (kg/h)	PTD+A		PTM+A	
		Final (kg/h)	Conver.	Final (kg/h)	Conver.
$(\text{Glucano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Glucosa}$	12033,7	11567,24	86,6%	10821	81,0%
$(\text{Xylano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Xylosa}$	6894,75	5894,94	75%	6333	80,5%

Los rendimientos de la etapa de etanol son 92% para conversión de glucosa, 85% de xilosa y 95% arabinosa. Con los rendimientos de la etapa de pretratamiento e hidrólisis mostrados en la

Tabla 35, se obtuvo un total de 8848 kg/h para el proceso PTD+A y 8693 kg/h para PTM+A, obteniendo 153 kg/h de etanol más con el proceso PTD+A. La producción anual de etanol para el proceso PTD+A fue de 24,95 millones de galones al año y para el proceso PTM+A de 24, 51 millones de galones al año, 440000 galones de etanol menos al año.

5.4.2. Concentración de ácido sulfúrico: Experimentalmente la concentración se prepara a partir de ácido con una concentración del 96% (g de ácido/g de ácido comercial), para que la solución a la entrada del pretratamiento sea del 1% p/p (g ácido sulfúrico/g de líquido). Para el líquido se tiene en cuenta: la humedad (líquido) contenida en la biomasa, el 4% contenido en la solución concentrada de ácido y el agua adicionada.

En el simulador la concentración de ácido se calculó a través Fortran de la siguiente manera:

$$g \text{ ácido comercial M207FD} / h = \frac{\frac{g \text{ de ácido M207 FD}}{g \text{ de ácido comercial M207 FD}}}{\frac{g \text{ ácido M207FD}}{g \text{ líquido M207FD}} * g \text{ de líquido en M207FD}} / h$$

$$Carga \text{ de ácido} = \frac{g \text{ de ácido comercial M207FD} / h}{g \text{ de sólidos totales iniciales M105} / h}$$

Para una concentración del 1% (g de ácido/g de líquido), la carga de ácido determinada fue de 21,6 mg de ácido/g de Sólidos Totales. El caso PTD+A tiene una carga de ácido de 22.1 mg de ácido/g de Sólidos Totales, debido a que no es una diferencia significativa entre los dos procesos (PTM+A y PTD+A), se asume una carga de ácido de 22 mg de ácido/g de Sólidos Totales. Para caso de estudio hipotético que supone una concentración de la solución de 0,5%, donde la carga de ácido es del 10,7 mg de ácido/g de Sólidos Totales.

5.4.3. Consumo de vapor en la etapa de pretratamiento: En el reactor de pretratamiento termomecánico en la zona de transporte del tornillo principal (sección termoquímica) la biomasa es impregnada con vapor a 130°C y 25 psig. Debido a que la temperatura del vapor es menor con respecto al caso PTD+A, permite aumentar el vapor agotado y generar energía adicional. El vapor se usa para lograr una transferencia homogénea de la energía térmica, manteniendo la temperatura a 130°C, facilitando el posterior refinamiento mecánico. La temperatura dentro del reactor es mantenida mediante una chaqueta con vapor adicional inyectado a las mismas condiciones del vapor al interior del cilindro.

Para la nueva condición de vapor se modificó la corriente del vapor agotado del turbogenerador, disminuyendo el flujo del vapor de alta (268°C, 176.4 psig) a cambio de un aumento en el vapor de baja presión. El modelo original de PTD+A modela el vapor consumido por el precalentador (M-204) por medio de un bloque de diseño (DESIGN SPEC). Estos bloques permiten iterar entre un intervalo y una variable específica con el fin de cumplir un objetivo suministrado. El objetivo puede

ser cualquier tipo de dato soportado por Aspen y que se pueda establecer manualmente por el usuario de ser necesario. El bloque no utiliza ningún método numérico iterativo, sencillamente evalúa la simulación tantas veces como pasos en el intervalo entregado haya y busca el valor que más se ajuste.

La reducción de las condiciones de vapor al acaso PTM+A, significó también la reducción del número de corrientes de vapor del pretratamiento. Se desactivo la corriente de vapor que alimentaba el precalentador, ya que el precalentador no está considerado dentro del esquema de pretratamiento desarrollado PTM+A.

Entonces, el vapor calculado para las nuevas condiciones se realizó en la corriente que ingresa al reactor PTM+A, zona termoquímica (M-207) y con el bloque de diseño que alimenta únicamente al reactor de pretratamiento (M-207) así:

- La temperatura con la que trabaja el reactor de PTM+A es 130°C, sin embargo sólo fue posible reducir la temperatura hasta 145°C en el simulador Aspen Plus dada la integración energética del proceso, la cual falla a temperaturas menores. Debido a que el objetivo del ATE no es modificar la integración energética realizada por el NREL en el proceso, se consideró correcto asumir una temperatura de 145°C con el objetivo de estimar la sensibilidad del proceso disminuyendo la temperatura de 158°C a 145°C, teniendo claro, que una vez realizados los ajustes a la integración energética del proceso, podría ser posible una reducción adicional del consumo de vapor de esta etapa.
- Para mantener la temperatura en 145°C en el reactor, en el simulador se estableció una corriente de salida de calor del reactor para que sea la corriente objetivo. La lógica de aspen permite aplicar corrientes iguales a cero y, una corriente de energía como cero supone una temperatura constante dentro del reactor para un estado idealmente estacionario.

- La caldera A800 genera vapor de alta basado en el valor calculado en la corriente de vapor que ingresa al pretratamiento. Una turbina adicional sobre dicha corriente y antes de ingresar al reactor fue ubicada para agotar el vapor hasta obtener condiciones de baja (vapor saturado a 5 barg).
- La temperatura de la corriente de vapor que ingresa al pretratamiento es ahora de 190°C y 5,93 atm, la cantidad de vapor que suministra es la necesaria para mantener el flujo de calor de reactor en cero para una temperatura interna de 145 °C.

El proceso de cálculo de vapor del área 200, también influye en el área 800 donde este es generado, para lo cual es necesario ajustar:

- El bloque A200.REACHEAT itera el valor del vapor entre 200 y 1,000,000 kg/hr hasta que encuentra un valor que satisfaga la expresión

$$Q_{M207} = 0$$

- El calor sólo será cero [cal/s] con tolerancia de 5 [cal/s] si se alcanza la temperatura establecida en el reactor (T=145 °C).
- El valor de la corriente que ingresa al reactor se enlaza con Fortran, para que el simulador calcule cuanto vapor debe generar para satisfacer la necesidad del reactor.
- Seguidamente, el agua necesaria para la caldera es calculada con el bloque corregido SETSTEAM del A800.810.
- Y finalmente, el trabajo adicional generado en la turbina es incluido al total del área 200 para ser operado en el MIXER y llevado a cálculo de trabajo neto en el área 900.

5.4.4. Energía consumida en la zona de molienda del PTM+A: Para el cálculo de la energía consumida por el reactor del pretratamiento termomecánico, se asume que la zona de molienda sería acoplada al PTD+A, de esta manera se puede asumir el mismo sistema de alimentación: tornillos transportadores (165 kW) y tornillo-tapón de alimentación (771,8 kW) y para el reactor termoquímico un

consumo de 31,6 kW. La energía consumida en el tratamiento mecánico fue calculada de acuerdo con los datos experimentales obtenidos, resultando en un consumo de 4181 kW adicionales, considerando que no es necesario el tornillo-pistón (M-206) que consume 771,8 kW, además de otros tornillos que no están en la configuración del PTM planteado, el consumo total calculado para la etapa de PTM+A es de 5241 kW, comparados con el PTD+A que tiene un consumo energético calculado de 1943 kW.

La cantidad de energía ingresada al refinamiento mecánico es un importante factor para poder determinar la viabilidad económica, y es el parámetro principal para determinar la cantidad de trabajo realizado sobre las fibras. La energía transferida a la fibra es considerada como energía específica y cada tipo de fibra tiene un nivel óptimo de energía para el máximo refinamiento. La energía específica neta puede ser calculada con la ecuación¹⁹⁰:

$$NSE, \frac{kWh}{ton} = \frac{\text{Energía neta}}{\text{Flujo de biomasa seca por h}} = \frac{kW \text{ carga} - kW \text{ sin carga}}{\text{Flujo de biomasa seca} \left(\frac{ton}{h}\right)}$$

La intensidad de corriente eléctrica (A) se visualiza en el display del equipo, la cual fue medida cada minuto, se calcula el consumo de energía de la molienda, 1596 kW sin carga y 1710 kW con carga. El flujo del reactor de pretratamiento es de 1,056 kg de biomasa seca por hora (4,8 kg/ de biomasa húmeda) a la entrada del pretratamiento, dando como resultado un consumo de 113 kWh/ton. El último estudio reportado por el NREL¹⁹¹ en el cual utilizan diferentes métodos de refinamiento mecánico, muestra una energía consumida de \approx 200 kWh/ton

¹⁹⁰ PARK, Junyeong; JONES, Brandon, KOO, Bonwook; CHEN, Xiaowen; TUCKER, Melvin, YU, Ju-Hyun; PSCHORN, Thomas; VENDITTI, Richard; PARK, Sunkyu. Review. Use of mechanical refining to improve the production of low-cost sugars from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 2016, vol, 199, pp. 59–67

¹⁹¹ CHEN, Xiaowen; KUHN, Erik; JENNINGS, Edward W.; NELSON, Robert; TAO, Ling; ZHANG, Min y TUCKER, Melvin P. DMR (deacetylation and mechanical refining) processing of corn stover achieves high monomeric sugar concentrations (230 g/L) during enzymatic hydrolysis and high ethanol concentrations (>10% v/v) during fermentation without hydrolysate purification or concentration. *Energy Environmental Science*. 2016, vol, 9. 1237-1245.

utilizando dos etapas secuenciales de refinamiento con molinos optimizados comercialmente.

La poca efectividad de Aspen Plus para procesos mecánicos, obligó al NREL y a este estudio a incorporar la totalidad del trabajo de los tornillos de alimentación, tornillos de transporte, tolvas, mezcladores de motor y cualquier otro equipo con consumo eléctrico por medio de sentencias Fortran en diferentes bloques de cálculo a lo largo de todo el proceso y en todas las áreas que contiene equipos de consumo energético con partes mecánicas.

La potencia de molienda se incluyó en el bloque de cálculo en la línea final y fue comentado para futuras revisiones así:

C PARA 113.22 KWh POR UIS-2017
F WMOLIEND=113.22 * TOTFLO/1000

Donde WMOLIEND es la corriente en la topología unida al mixer general de trabajo del área 200 (A200.WPTRX) que representa la potencia de la molienda. La variable TOTFLO se definió como el flujo de biomasa total alimentado a la planta (Corriente 105) en kilogramos. Sin embargo el valor de potencia se encuentra en unidades de tonelada y debe pasarse a kg dividiendo por mil.

5.4.5. Costos de capital relacionados con el costo del equipo de pretratamiento

Dimensionamiento y/o número de equipos con respecto al tiempo de residencia de la etapa de pretratamiento: Se encontró experimentalmente que el tiempo de residencia en el equipo de pretratamiento termomecánico es de 8,9 min desde que la biomasa ingresa al equipo. El tiempo de residencia en la zona de alimentación es de 1,1 min, para un tiempo total de 7,8 min a través de la zona de tratamiento

termoquímico y mecánico. Este tiempo de residencia es para un flujo de biomasa de 4,8 kg/h de biomasa húmeda (1,056 kg biomasa seca/hora).

El tiempo de residencia afecta el dimensionamiento y número de equipos necesarios para el flujo de biomasa establecido, los cuales son calculados sobre base seca. El caso PTD+A tiene un sistema de pretratamiento que incluye una zona de precalentamiento y una zona de pretratamiento, el tiempo de residencia total de estas dos zonas es de 20 minutos. La cotización del sistema de pretratamiento tiene un costo total instalado de 21,5 millones de dólares (aprox. 49 billones pesos colombianos) donde está incluido el sistema de tornillos sin fin de alimentación, precalentador, dos alimentadores flujo-tapón y el reactor de pretratamiento con en el reactor de pretratamiento, así como otros tornillos transportadores.

La cotización del reactor del NREL, viene dada en conjunto, no es posible estimar el valor de cada pieza para poder realizar una mejor acotación con respecto a la influencia del tiempo de residencia. Se cree que se debe considerar la disminución del tiempo de residencia de 20 minutos a 8 minutos, pero no se cuenta con una referencia que permita sustentar una reducción estimada del costo del equipo, pero se cree que hay un alto potencial en este aspecto y suponer un valor ayuda a estimar la importancia del tiempo de residencia del proceso relacionada directamente con los costos de capital de esta etapa, para considerarlo en futuras investigaciones.

Configuración del equipo de pretratamiento termomecánico: Realizando una comparación con el equipo de pretratamiento del NREL, el equipo de pretratamiento termomecánico desarrollado PTM incluye una etapa adicional de molienda, pero no cuenta con un sistema de precalentamiento del material, ni tampoco varios tornillos transportadores dentro del sistema. Se podría asumir que los dos pretratamientos cuentan con el mismo sistema de suministro de biomasa. El pretratamiento NREL cuenta con dos tornillos de alimentación con mecanismo

tornillo pistón, y podría ser asumido que uno es para la alimentación de la biomasa (M-203) y el otro tiene características similares y puede ser comparado con el sistema de molienda (M-206) en el PTM.

Los dos sistemas de pretratamiento se muestran en la Figura 110 y Figura 111, donde cada proceso comprende:

Reactor pretratamiento termomecánico: Sistema de transportadores de la zona de alimentación (C-201, C-202, C-203, M-201 y M-202), tornillo-pistón de alimentación (M-203), pretratamiento termoquímico (M-207), pretratamiento mecánico (M-206), tanque flash (T-203).

Reactor de pretratamiento NREL: Sistema de transportadores de la zona de alimentación (C-201, C-202, C-203, M-201 y M-202), tornillo-pistón de alimentación (M-203), transportador (C-204), precalentador (M-204), transportadores (C-205 y M-205), tornillo-pistón (M-206), transportadores (C-206 y C-207) pretratamiento termoquímico (M-207), tanque flash (T-203).

Se cree que podría haber una reducción significativa de los costos de capital de la etapa de pretratamiento debido a que el pretratamiento termomecánico desarrollado requiere de menos mecanismos de proceso. Al momento no se cuenta con una cotización del equipo termomecánico a escala comercial, ni las cotizaciones del NREL dividen el equipo de pretratamiento por partes para tener un estimativo de cuánto podría llegar a costar cada pieza.

Por esta razón, se estima una posible reducción de estos costos del reactor de pretratamiento instalado de 21,5 millones a 11,5 millones de dólares (47%) teniendo en cuenta la reducción en el tiempo de residencia y la configuración del equipo desarrollado. Se consideró aplicar sólo una reducción del costo de capital respecto a estas dos situaciones, ya que no se cuenta con una base para poder asumir un valor determinado hasta que no sea posible contar con estudios de

escalado de la tecnología propuesta y tenga una cotización real del equipo. Sin embargo, se cree que hay un alto potencial referente a estos dos aspectos, por lo cual se estimó esta reducción del 47% de los costos de capital en el ATE, con el objetivo de observar como es el comportamiento del PMVE en este aspecto.

Figura 110: Diagrama de flujo del sistema de pretratamiento del NREL

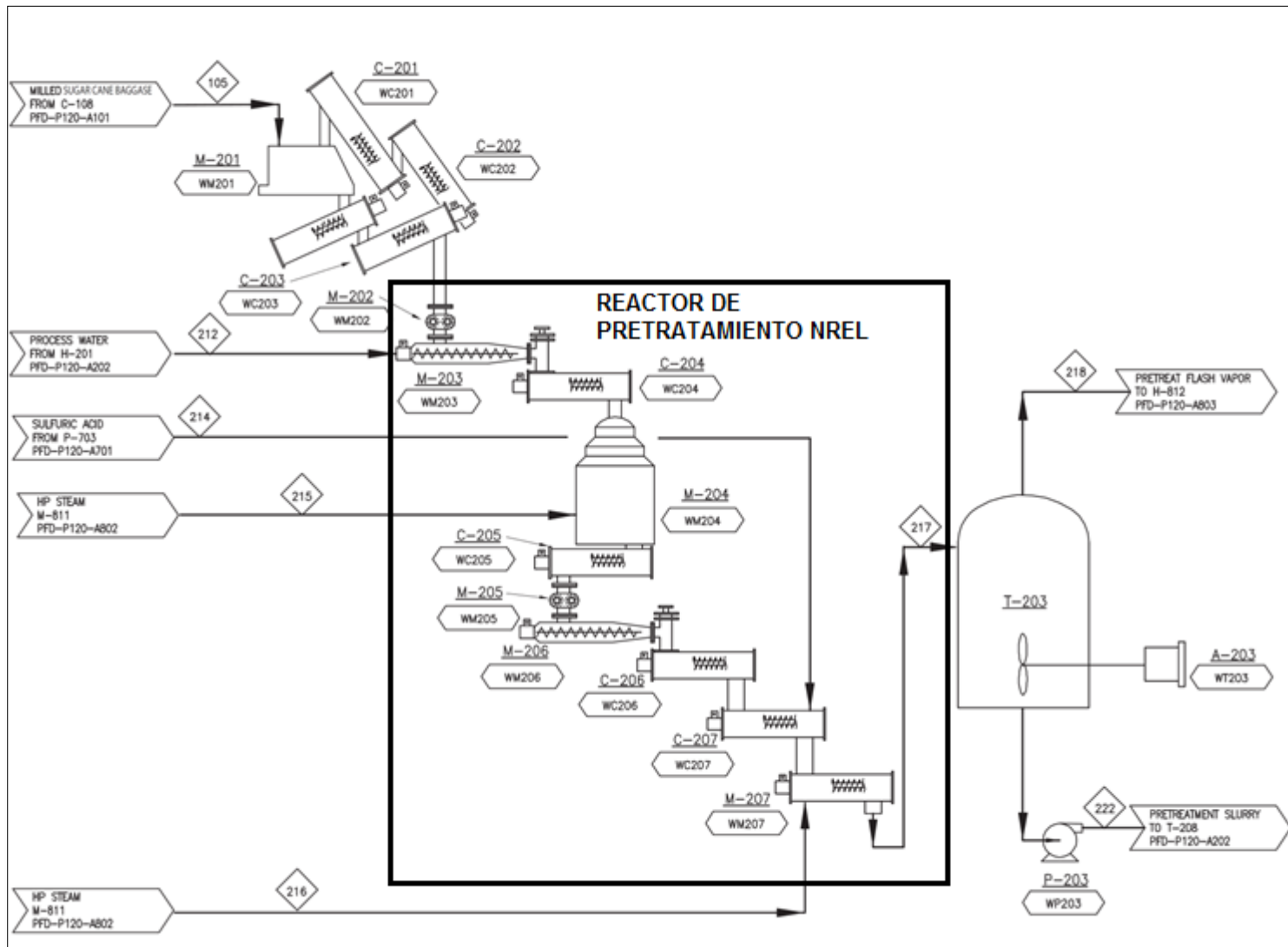
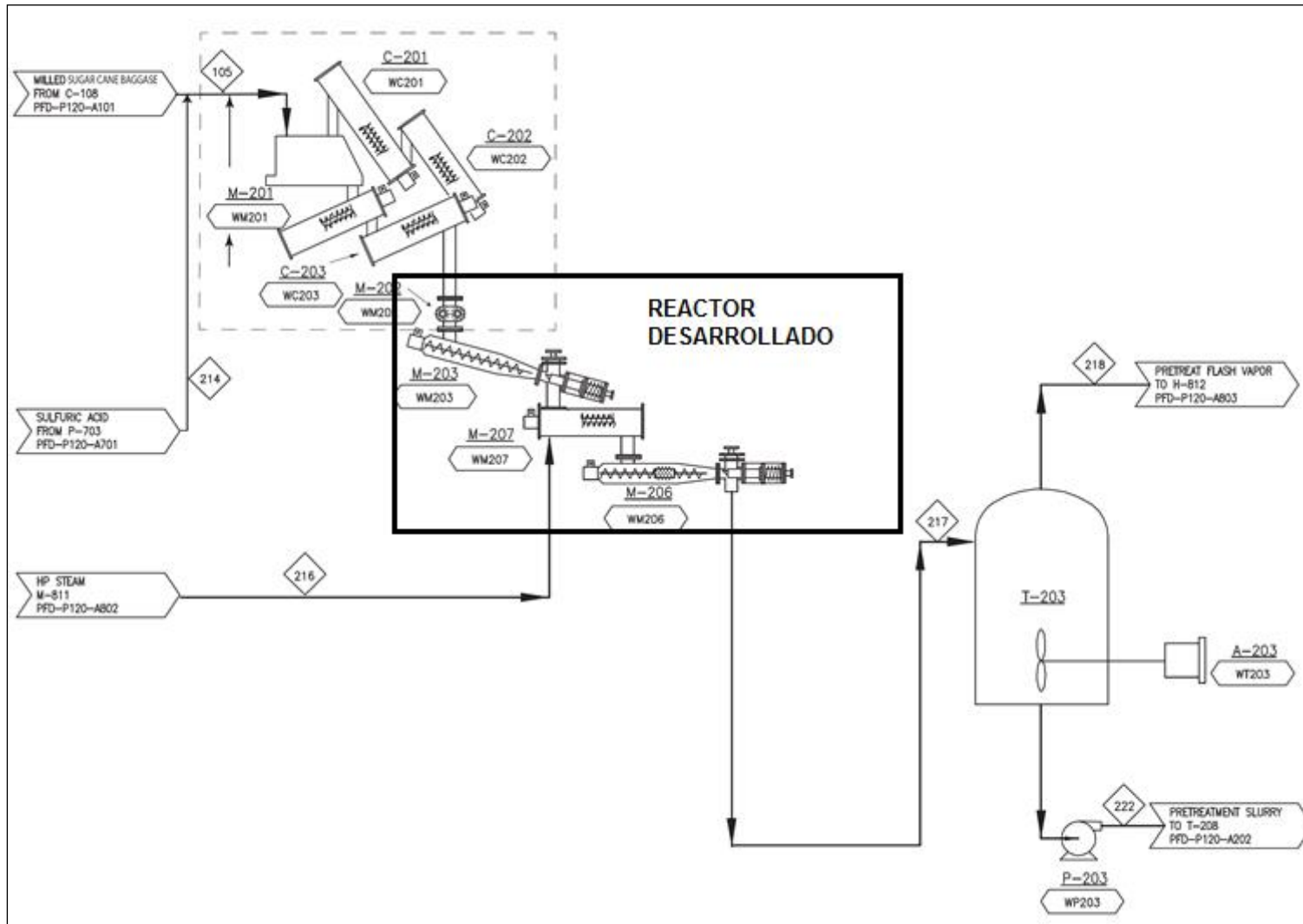


Figura 111: Diagrama de flujo del sistema de Pretratamiento Termomecánico desarrollado (PTM)



Material de construcción del equipo de pretratamiento

Los costos capitales del reactor de pretratamiento contribuye significativamente al PMVE. Reduciendo la temperatura a 150°C o menos y la concentración de ácido a 0,5% o menos permite el uso de acero inoxidable de menor costo en el material de construcción para el reactor. Hastelloy 2000 ha sido utilizado cuando la temperatura sobrepasa los 150°C, el cual implica altos costos. En el estudio realizado por Chen et al 2012¹⁹², se realizó un análisis de sensibilidad, con una reducción del 50% en el costo del reactor si fuese utilizado acero inoxidable, material con el que fue construido el equipo de pretratamiento termomecánico desarrollado. De esta manera, también se realizará una estimación de la sensibilidad con respecto al costo del equipo de pretratamiento referente a una reducción respecto al material de construcción del 50%. Esta sensibilidad permitirá observar la influencia de una reducción en el costo del equipo debida al material de fabricación.

De esta manera se consideraron dos posibles disminuciones del costo capital de esta etapa: debida al tiempo de residencia y a la posible disminución de costos con respecto a la configuración del reactor un 47% y al material de construcción un 50% (descontado sobre la reducción del tiempo de residencia y configuración), por lo que se podrá de esta manera estimar la influencia de la reducción de costos del pretratamiento en el PMVE, sin embargo, se deja en claro que los datos son supuestos y es necesario un estudio mucho más detallado para estimar más acertadamente costos capitales del pretratamiento desarrollado.

¹⁹² CHEN, Xiaowen, TAO, Ling, SHEKIRO, Joseph, MOHAGHAGHI, Ali, DECKER, Steve, WANG, Wei, SMITH, Holly, PARK, Sunkyu, HIMMEL, Michael E; TUCKER, Melvin. Improved ethanol yield and reduced Minimum Ethanol Selling Price (MESP) by modifying low severity dilute acid pretreatment with deacetylation and mechanical refining: 1)Experimental. *Biotechnology for Biofuels*. 2012. Vol. 5, nro. 60. pp. 1-10

5.5. CONSIDERACIONES PARA ANÁLISIS ECONÓMICO.

Los datos económicos del proceso serán tenidos en cuenta con respecto a los datos del proceso PTD+A, el cual sugiere un factor de localización de 1,4 sobre los costos de capital, ya que se asume que el pretratamiento desarrollado podría llegar a ser utilizado en Colombia, Brasil, Estados Unidos u otro país y este factor le incluye costos asociados a la ubicación de la planta, por ejemplo, que estuviera ubicada en Colombia.

Con respecto al reactor de pretratamiento, fue construido en Colombia a escala Banco, pero si se tratara de una fabricación a escala Comercial, en Colombia no se contaría con la infraestructura, el diseño del escalado, instrumentación y principalmente experticia en la fabricación de equipos a esta escala, por lo cual, sería necesario contar con un proveedor internacional que tenga amplia experiencia en el desarrollo de este tipo de equipo y montaje de plantas. Algunos posibles fabricantes podrían ser Andritz Inc, Fagen Inc, Metso, Advanced Bio Systems Llc, todos con puntos de fabricación localizados en Estados Unidos, lo que aplicaría el mismo factor de ubicación.

De esta manera, se consideró que lo más acertado sería tomar los mismos datos económicos del proceso PTMD+A, ya que el estudio tiene como fin estimar el potencial del pretratamiento desarrollado y utilizarlo como una herramienta para tomar decisiones con respecto a que ruta de investigación seguir, en ningún momento el objetivo del ATE planteado es tener una estimación real del costo del proceso implementando la tecnología, ya que todavía se requiere investigación importante relacionada con el pretratamiento propuesto: optimización de condiciones de operación, optimización del diseño del equipo, escalado, etc.,

La inversión total de capital la calculan primero a partir del costo total de los equipos. A continuación, determinan los costos operativos variables y fijos. Con

estos costos, utilizan un análisis de flujo de caja descontado para determinar el precio mínimo de venta del etanol (PMVE) requerido para obtener un valor presente neto de cero con una tasa interna de retorno finita (TIR)

Inversión total de capital

Se plantea un análisis técnico-económico utilizando los balances de masa y energía del modelo Aspen con las implementaciones del PTM+A. Las consideraciones para el cálculo de la inversión total de capital fueron tomados del estudio PTD+A, el cual incluye el costo de los equipos instalados teniendo en cuenta: escalado de equipos¹⁹³ y factor de instalación e inflación con respecto al año. El estudio del PTD+A, llevó los precios al año 2007, en este estudio el tiempo se trasladó al 2016 por medio del Índice de costo para plantas en Ingeniería Química¹⁹⁴ ya que cada pieza de equipo tiene un costo de compra que refleja una cotización hecha en un año determinado.

Así mismo, se asumieron costos adicionales para el cálculo del capital total de inversión, costos directos: almacenamiento (4.0% costo de equipos instalados en A200, A300, A400 y A500 (ISLB)), adecuación del sitio de trabajo (9% del ISLB), conexiones adicionales (4,5% del ISLB); costos indirectos: beneficios adicionales y seguro del contratista (10% Costos Totales Directos-CTD), gastos del campo como consumibles, alquiler de herramientas y equipos pequeños, servicios de campo, instalaciones de construcción temporal y supervisión de construcción (10% CTD), Ingeniería más incidentes, compras y construcción (20% CTD), contingencia del proyecto (10% CTD) y costos de puesta en marcha y comisionamiento (10% CTD). Un capital de trabajo del 5% del capital fijo de inversión fue asumido.

¹⁹³ Walas, S.M. Chemical Process Equipment - Selection and Design. Newton, MA: Butterworth Heinemann, 1988

¹⁹⁴ CHEMICAL ENGINEERING. Current economic trends: cepci january (Prelim.) and December (Final). [en línea]. <http://www.chemengonline.com/current-economic-trends-cepci-january-prelim-and-december-final/>. [Citado 27 de abril 2017]

Costos variables de operación

El precio para el bagazo de caña de azúcar fue de Costoso Hastelloy 2000 40 [USD/ton] tomado del estudio PTD+A con un porcentaje de humedad aproximado de 20%. Los cálculos del OPEX del diseño de la planta fueron basados en los cálculos de balances de masa y energía del proceso simulado en Aspen Plus.

Otras materias primas principales como el ácido sulfúrico, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, fosfato diamonio, licor de glucosa para el cultivo, azúcar para la producción de azúcares, agua y químicos de enfriamiento, todos los costos fueron inflados a 2016 en dólares americanos, usando las bases de datos de la revista del Índice para el costo de plantas de Ingeniería Química¹⁹⁵, índice de costos de químico orgánicos industriales¹⁹⁶.

Costos fijos de operación:

Un sobre costo laboral del 90% se aplica al salario total y cubre elementos tales como seguridad, ingeniería general, mantenimiento general de la planta, gastos generales de la nómina (incluidos los beneficios), seguridad de las plantas, servicios de limpieza y similares, teléfono, luz, calor y comunicaciones. La estimación del 90% es la media del rango general de sobre costos sugeridos en el Anuario del Programa de Procesos Económicos producido por SRI Consulting¹⁹⁷.

El Índice laboral de trabajadores de la producción química para 2016 fue calculado a partir de los valores citados por NREL para años anteriores, según los índices laborales proporcionados por el Departamento de Trabajo de los Estados Unidos¹⁹⁸. El número de empleados fue estimado considerando el grado de

¹⁹⁵ Plant Cost Index. Chemical Engineering Magazine.

¹⁹⁶ U.S. Producer Price Indexes – Chemicals and Allied Products/Industrial Inorganic Chemicals Index. In Chemical Economics Handbook; IHS: Douglas County, CO, 2008.

¹⁹⁷ SRI Consulting. PEP Yearbook. Menlo Park, CA: SRI Consulting, 2008. <http://www.sriconsulting.com/>.

¹⁹⁸ Bureau of Labor Statistics Data website National Employment, Hours, and Earnings Catalog,

automatización para cada área y agregando un número de empleados de administración y apoyo. El total de operarios de producción es consistente con el reporte de consultoría preparado para NREL por la *Renewable Fuels Association*¹⁹⁹.

Los materiales de mantenimiento anuales se estimaron como el 3% del costo de capital instalado (A200, A300, A400 y A500-ISBL) y el seguro inmobiliario y los impuestos a la propiedad local se estimaron como 0,7% de la inversión de capital fijo, según el informe de 1994 de Chem Systems²⁰⁰

Flujo de caja descontado: Supone una financiación de capital de 30% con un interés del préstamo de 6% durante 10 años. Se supone que el capital de trabajo es el 5% de la inversión de capital fijo. El período de amortización de la planta de siete años. Se supuso que la planta tardaría tres años en construirse con tres meses dedicados a la puesta en marcha. El PMVE es el precio al que se debe vender el etanol para alcanzar una Tasa Interna de Retorno (TIR) del 11,1%.

5.6. CASOS DE ESTUDIOS PROPUESTOS PARA EL ATE EN BASE A LAS CONSIDERACIONES TÉCNICAS DEL PTD+A Y PTM+A

Se establecieron 10 casos, de los cuales el caso 1 para el caso PTD+A, el caso 9, se asume como mejor representación del caso PTM+A y los demás casos son casos hipotéticos del proceso, con los cuales será posible evidenciar la influencia de las variables en el PMVE. Las especificaciones resumidas de los casos estudiados se muestran en la Tabla 36.

Industry: Chemicals and Allied Products, 1980–2009

¹⁹⁹ Urbanchuck, J. Contribution of the Ethanol Industry to the Economy of the United States. Prepared by LECG, LLC for the Renewable Fuels Association, 2008. Citado por Ibid. p.64

²⁰⁰ Chem Systems. Biomass to Ethanol Process Evaluation. NREL Final Subcontract Report. Work performed by Chem Systems, Tarrytown, NY. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, December 1994. <http://biodev.nrel.gov/pdfs/3925.pdf>.

Caso 1: Rendimientos PTD+A, sin reducción del costo del equipo de pretratamiento debida al tiempo de residencia y configuración equipo PTD+A, con una temperatura en el proceso termoquímico de 158°C y 70 psig. El ácido agregado fue de 22 mg ácido/g biomasa.

Caso 2: Rendimientos PTD+A, sin reducción del costo del equipo de pretratamiento debida al tiempo de residencia y configuración equipo PTD+A, el ácido agregado de 22 mg ácido/g biomasa; se estima en este caso una reducción del consumo de vapor, disminuyendo la temperatura a 145°C y 30 psig.

Caso 3: Rendimientos PTD+A, con una temperatura en el proceso termoquímico de 158°C y 70 psig, ácido agregado de 22 mg ácido/g biomasa; asumiendo una disminución del costo de capital del equipo de pretratamiento del 47% (debido al tiempo de residencia y configuración del equipo).

Caso 4: Rendimientos PTD+A, ácido agregado de 22 mg ácido/g biomasa, con una temperatura en el proceso termoquímico de 145°C y 30 psig; asumiendo una disminución del costo de capital del equipo de pretratamiento del 47% (debido al tiempo de residencia y configuración del equipo)

Caso 5: Rendimientos PTD+A, ácido agregado de 22 mg ácido/g biomasa, con una temperatura en el proceso termoquímico de 145°C y 30 psig; asumiendo una disminución del costo de capital del equipo de pretratamiento del 47% (debido al tiempo de residencia y configuración del equipo) y un incremento del consumo de energía debido a una etapa de molienda.

Caso 6: Rendimientos PTM+A, ácido agregado de 22 mg ácido/g biomasa, temperatura en 158°C y 30 psig, sin reducción del costo del equipo de pretratamiento debida al tiempo de residencia y configuración equipo PTD+A, y sin consumo adicional de energía debido a la molienda.

Caso 7: Rendimientos PTM+A, ácido agregado de 22 mg ácido/g biomasa temperatura en 145°C y 30 psig, asumiendo una disminución del costo de capital del equipo de pretratamiento del 47% (debido al tiempo de residencia y configuración del equipo), y sin consumo adicional de energía debido a la molienda.

Caso 8: Rendimientos PTM+A, ácido agregado de 22 mg ácido/g biomasa, temperatura en 145°C y 30 psig, asumiendo una disminución del costo de capital del equipo de pretratamiento del 47% (debido al tiempo de residencia y configuración del equipo) e incluyendo la potencia consumida por el motor de molienda.

Caso 9: Rendimientos PTM+A, ácido agregado de 22 mg ácido/g biomasa, temperatura en 145°C y 30 psig, asumiendo una disminución del costo de capital del equipo de pretratamiento del 47% (debido al tiempo de residencia y configuración del equipo), incluyendo la potencia consumida por el motor de molienda, adicionando una disminución del precio del equipo del 50% debido al material de fabricación, para una reducción total estimada del 70% del costo del equipo de PTM+A.

Caso 10: Rendimientos PTM+A, suponiendo una reducción en la carga de ácido agregado de 10,7 mg ácido/g biomasa, temperatura en 145°C y 30 psig, asumiendo una disminución del costo de capital del equipo de pretratamiento del 47% (debido al tiempo de residencia y configuración del equipo) e incluyendo la potencia consumida por el motor de molienda.

5.7. MPVE ESTIMADO PARA CADA UNO DE LOS CASOS ESTUDIADOS.

Tabla 36: Especificaciones de los escenarios del ATE y Precio Mínimo de Venta de Etanol para cada caso.

Casos	Suministro Vapor (Temperatura °C)	Reducción del costo del equipo pretratamiento instalado	Ácido [mg ácido / g biomasa seca]	Potencia de molienda [kWh/ton]	Rendimientos experimentales		PMVE (USD/galón)
					PTD+A	PTM+A	
1	158	0	22	0	✓	X	\$ 2,994
2	145	0	22	0	✓	X	\$ 2,971
3	158	-47%	22	0	✓	X	\$ 2,819
4	145	-47%	22	0	✓	X	\$ 2,796
5	145	-47%	22	113,22	✓	X	\$ 2,925
6	158	0	22	0	X	✓	\$ 3,051
7	145	-47%	22	0	X	✓	\$ 2,873
8	145	-47%	22	113,22	X	✓	\$ 2,986
9	145	-70%	22	113,22	X	✓	\$ 2,887
10	145	-47%	10,7	113,22	X	✓	\$ 2,927

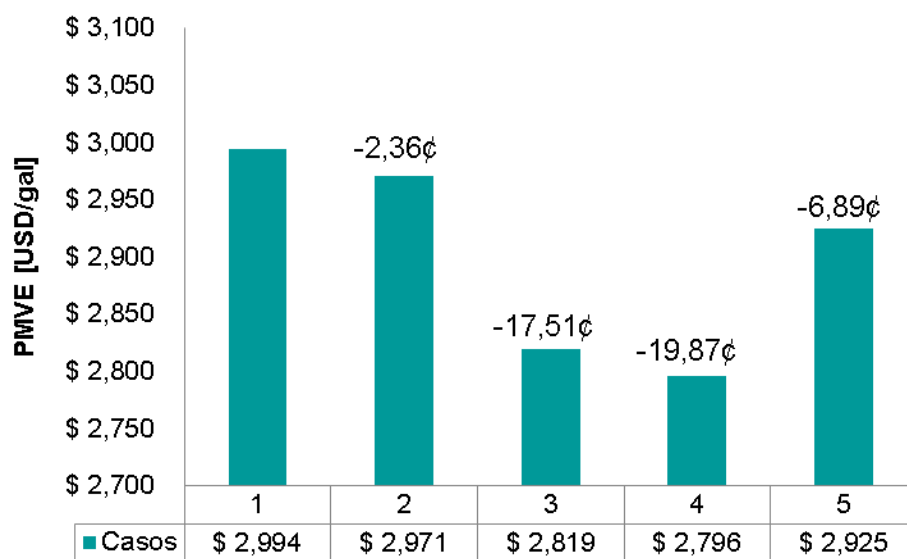
Adicionalmente, para una mayor comprensión de los resultados obtenidos del PMVE, se puede visualizar en la .

Gráfica 21 y

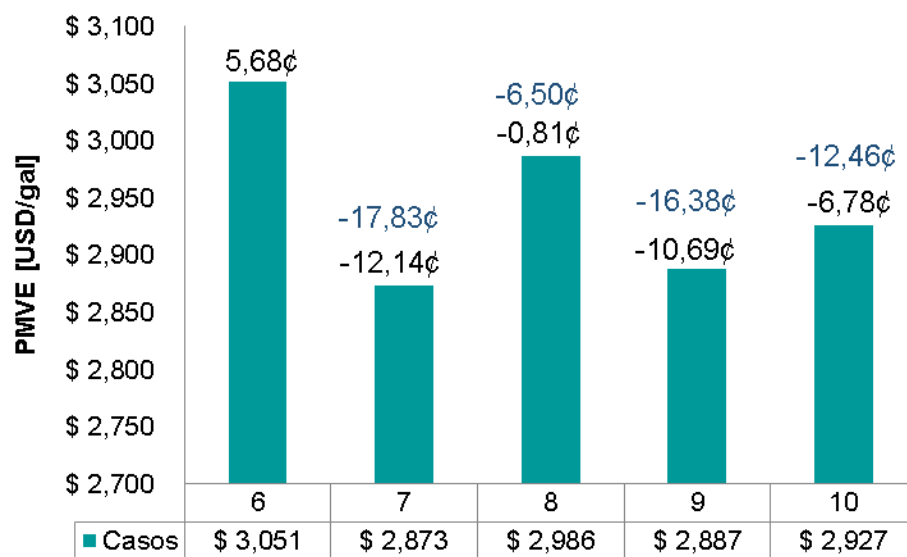
Gráfica 22 sobre cada barra (fuente en color negro) la diferencia en centavos con respecto al Caso 1 y en la

Gráfica 22 sobre cada barra (fuente en color azul) la diferencia en centavos con respecto al Caso 6.

Gráfica 21: PMVE para los casos del 1 al 5, en donde se utilizan los rendimientos obtenidos por el proceso PTD+A.



Gráfica 22: PMVE para los casos del 6 al 10, en donde se utilizan los rendimientos obtenidos por el proceso PTM+A.



5.8. ANÁLISIS DEL EFECTO DE CADA UNA DE LAS VARIABLES ESTUDIADAS EN EL PMVE

5.8.1. Efecto de los rendimientos de la etapa de pretratamiento e hidrólisis

El PTM+A (81% Glucosa, 80,5% xilosa) comparado con el PTD+A (86.6% glucosa, 75% Xilosa) disminuye en un 5.6% con respecto a la glucosa y aumenta un 5,5% respecto a la xilosa (Rendimiento global de etapas de pretratamiento e hidrólisis). El rendimiento en la fermentación es del 92% para la conversión de glucosa en etanol y de 85% para conversión de xilosa en etanol, estimando una producción final de etanol de 8848 kg/h para el PTD+A y 8693kg/h para el pretratamiento PTM+A, con lo cual hay una diferencia de 441000 galones de etanol al año, con los rendimientos de etanol del PTD+A se producen 24,95 MM galones/año y con el proceso PTM+A se producen 24,51 MM galones/año.

Debido a que la producción de etanol es diferente en cada proceso, no es posible comparar cuanta sería la diferencia en dólares con respecto al etanol producido en un año, ya que la cantidad de etanol producido influye en el cálculo del PMVE, sin embargo, estimando una producción 25 MM galones/año, cada centavo del PMVE equivaldría a 250000 USD o aprox 750 MM COP (esta estimación se realiza con el fin de mostrar la importancia de cada centavo en los costos del ATE).

Comparando el Caso 1 con el Caso 6, donde sólo hay pequeña diferencia en los rendimientos (incluyendo los rendimientos del PTM+A en el proceso PTD+A), sin incluir el efecto económico de otras variables del PTM+A, el PMVE tendría un sobre costo de 5,68 ¢USD/galón, confirmando que los rendimientos del proceso en estas dos etapas son críticas para el desarrollo de la tecnología.

Si se logran los mismos rendimientos del proceso PTD+A, asumiendo las modificaciones del PTM+A (Caso 5), el PMVE reduciría en 6,89 ¢USD/galón

comparándolo con el Caso 1, por lo cual es necesario aumentar los rendimientos del proceso PTM+A, con el fin de lograr un proceso de pretratamiento que sea una alternativa promisorio para la implementación de la tecnología, considerando que hay un alto potencial para lograrlo, ya que los resultados experimentales son de la puesta en marcha del equipo de pretratamiento y no de un proceso ya optimizado.

Comparando el Caso 1 (PTD+A) y el Caso 8 (PTM+A), la diferencia en el PMVE es de 0,81 ¢USD/galón, en este caso se consideran tanto los rendimientos como las variables de cada proceso como el consumo de vapor, tiempo de residencia y configuración del equipo y energía consumida en la molienda. Se puede observar que hay una pequeña diferencia en los resultados, con lo que se podría concluir que al aumentar los rendimientos, el proceso podría llegar a ser una alternativa promisorio como método de pretratamiento de biomasa lignocelulósica.

El PTD+A, contiene un proceso adicional de deacetilación cuyos costos de capital se asumieron en el modelo utilizado para el caso del PTM+A, el proceso de deacetilación puede aumentar los rendimientos de un 5 a un 12% en la hidrólisis enzimática, según como reporta la literatura y se mostró en el capítulo 2, por lo cual es necesario revisar experimentalmente el efecto de esta etapa preliminar en el PTM+A sobre la accesibilidad enzimática de la biomasa.

Otra opción para aumentar los rendimientos podría ser un aumento en la temperatura del PTM+A, ya que con respecto al consumo de vapor, en el modelo está considerada una la temperatura de 145°C y no la temperatura real con la cual se trabajó que fue 130°C, sin embargo, la tecnología del PTM+A, no sólo le apunta a la reducción de la temperatura en vista de disminuir el vapor consumido, con la disminución de la temperatura también le apunta a la reducción del costo del reactor de pretratamiento, cuyo material de fabricación es altamente dependiente de la temperatura, así como los requerimientos de seguridad con respecto a la

presión del sistema, ya que no es lo mismo construir un sistema para soportar una presión de 30 psig a un sistema que deba soportar una presión de 70 psig.

Así mismo, se podrían modificar otras variables del proceso para incrementar rendimientos, como lo es el manejo de la temperatura de la zona de molienda, la optimización de la zona de molienda, mayores tiempos en la hidrólisis enzimática (tiene menor influencia en el PMVE que los rendimientos), esterilización de la biomasa antes de la hidrólisis enzimática, entre otras.

Otro factor que no fue tenido en cuenta en el estudio, es que el PTM+A sólo muestra una producción de furfural del 0,2% y no fue detectado HMF, los cuales son inhibidores para una etapa posterior de fermentación, mientras que el caso PTD+A si referencia una producción del 5% del furfural y 0,3% de HMF, lo cual también podría contribuir a un aumento en los rendimientos de la etapa de fermentación del proceso de PTM+A.

5.8.2. Efecto de la concentración de ácido en el PMVE: La carga de ácido para los dos pretratamientos es la misma, 22 mg ácido/g de sólidos totales, de esta manera se supuso el Caso 10, donde se supone una reducción del 50% de la carga de ácido para una concentración de la solución del 0,5%. Los resultados obtenidos muestran que sería, ya que si fuera posible reducir la concentración de ácido del 1% al 0,5% sin reducir los rendimientos del proceso, representaría una reducción muy importante en los costos de 12,46 ¢USD/galón, así como también sería un factor importante con respecto al costo del reactor de pretratamiento debido a la disminución del costo del material de fabricación.

5.8.3. Efecto del consumo de vapor en el PMVE: Cuando se realiza la comparación del efecto de la disminución de la temperatura del proceso con respecto al suministro de vapor al pretratamiento, se observa que la diferencia entre el Caso 1 y el Caso 2 es de 2,36 ¢USD/galón. Se consideraba inicialmente

que la influencia del costo del calor suministrado a la etapa de pretratamiento por la inyección de vapor sería mucho más alta, sin embargo, cualquier posible reducción de los costos del proceso es importante.

Así mismo, se recuerda que la estimación realizada es para una temperatura de 145°C, no para una temperatura de 130°C que fue la utilizada en el PTM+A, una vez sea modificada la integración energética del proceso podría ser posible una reducción de costos adicional en este sentido.

5.8.4. Efecto de la energía consumida por la zona de pretratamiento mecánico en el PMVE: La inclusión de una zona de molienda al pretratamiento de biomasa lignocelulósica, genera cierta incredulidad respecto a que una etapa adicional de pretratamiento que requiere alto consumo de energía para la disminución del tamaño de partícula, pueda tener costos efectivos en el proceso global, sin embargo, también se ha demostrado que una etapa preliminar de pretratamiento termoquímico, permite el debilitamiento de la fibra que permite reducir la energía requerida para esta etapa.

La energía calculada adicional del proceso PTM+A es 113 Kw/ton, aunque el consumo es similar al reportado por pretratamientos mecánicos utilizados, aporta en gran medida al PMVE. Comparando el Caso 7 (Sin consumo adicional de energía) con el Caso 8 (113.6 kWh/ton) asumiendo los mismos rendimientos del PTM+A, habría un incremento en el PMVE de 11,3 ¢USD/galón. De esta manera también se confirma que es muy importante reducir al máximo posible el consumo energético en esta etapa manteniendo o mejorando los rendimientos. También es de considerar que el diseño de la zona de molienda, puede ser mejorado en pro de optimizar el consumo energético y los rendimientos obtenidos.

5.8.5. Efecto del costo de capital relacionado con el reactor de pretratamiento en el PMVE: Reducción del tiempo de residencia y configuración del equipo de pretratamiento: Se consideró una reducción del tiempo de residencia, debido a que el PTM+A, tiene un tiempo total de residencia a 8 minutos comparado con el PTD+A que tiene un tiempo de residencia total de 20 min incluyendo la zona de precalentamiento (10 min), por lo cual se necesitarían menos unidades de operación o una reducción en el tamaño de los equipos, así mismo, la configuración del equipo también requiere de menos unidades de operación.

De lograrse una reducción de costos en este grado una vez escalado el equipo, comparando el Caso 3 con el Caso 1, habría una reducción de 17,51 ¢USD/galón, una reducción muy importante en los costos del proceso, este resultado muestra la importancia de la disminución del tiempo de residencia en el proceso, variable que no se había tomado muy en cuenta, pero que puede llegar a ser muy influyente en los costos de capital con respecto al número de unidades de pretratamiento o tamaño de equipos necesarios para el flujo de biomasa utilizado.

Reducción de los costos del equipo de pretratamiento: El Caso 9, asume una reducción del 50% adicional de los costos de fabricación del equipo de pretratamiento con respecto al material de fabricación, con lo cual la reducción del PMVE podría tener una disminución adicional de 9,9 ¢USD/galón (adicionales al Caso 8), teniendo en cuenta todas las variables del proceso supuestas.

Si se logran mejorar los rendimientos de proceso, sin aumentar los costos relacionados con las variables estudiadas, el pretratamiento desarrollado PTM+A, es una alternativa que podría ser muy promisorio para la obtención de azúcares a partir de biomasa lignocelulósica. Hay que tener presente, que los rendimientos obtenidos, son resultados de la puesta en marcha de un equipo de pretratamiento termomecánico con ácido diluido, cuyas variables de operación no han sido optimizadas y que también es posible una optimización del diseño del equipo

principalmente en la zona de molienda en pro de una disminución del consumo energético.

5.9. CONCLUSION DEL CAPÍTULO

Por medio de la estimación tecno-económica realizada se conoció la influencia en los costos del proceso de producción de etanol debida a la modificación de variables del proceso como, consumo de vapor, consumo energético de la zona de molienda, costos del reactor de pretratamiento, influencia del tiempo de residencia y concentración de ácido, así como la influencia de la obtención de altos rendimientos en el proceso. Con esta información es posible realizar un mejor planeamiento para la optimización del proceso y del equipo de pretratamiento en pro de reducir al máximo posible los costos asociados a la etapa de pretratamiento.

6. CONCLUSIONES FINALES

Es posible mediante el pretratamiento de operación en continuo en una sola etapa desarrollado, combinar efectos mecánicos, térmicos y químicos (a baja severidad) obteniendo rendimientos de 80% para glucosa y 80% para xilosa en las etapas conjuntas de pretratamiento e hidrólisis enzimática, disminuyendo la formación de inhibidores en el licor (del 5% furfural al 0,2% y el HMF no fue detectado). Con estos resultados fue posible estimar los costos asociados al proceso de producción de bioetanol a partir de bagazo de caña de azúcar.

7. NOVEDAD CIENTÍFICA

Por primera vez se desarrolló un pretratamiento termomecánico continuo a baja severidad, que brinda altos rendimientos en etapas conjuntas de pretratamiento e hidrólisis enzimática y una baja concentración de productos de degradación en el licor.

Por primera vez se utilizó el conjunto: rodillos con dientes desfasados y carcasa biselada, como molino para el método de pretratamiento mecánico de biomasa lignocelulósica, este sistema es utilizado comúnmente como mecanismo de mezclado en procesos de extrusión de alimentos.

Por primera vez se realizaron estudios con diferentes elementos de corte y procesos de pretratamiento combinados en búsqueda de alternativas para el de pretratamiento de bagazo de caña de azúcar.

Por primera vez se diseñó y construyó un reactor de pretratamiento multifuncional con operación en continuo en una sola etapa, utilizando como pretratamiento mecánico el conjunto: rodillos con dientes desfasados y carcasa biselada.

8. IMPORTANCIA PRÁCTICA

El método de pretratamiento desarrollado y el reactor de pretratamiento son una alternativa promisorio para su implementación en el proceso de producción de azúcares a partir de biomasa lignocelulósica, de los cuales puede ser producido etanol, gasolina, diésel, jet, butanol, etc, contribuyendo al desarrollo de tecnologías para la producción de energía renovable.

Así mismo, el conocimiento adquirido a través de la tesis doctoral, desplaza el estado del arte; aportando al avance en el desarrollo de procesos y reactores para el pretratamiento de biomasa.

Formación de recurso humano de alto nivel para contribuir a la Ciencia, Tecnología e Innovación en el país.

9. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio de optimización de las variables independientes del proceso de pretratamiento desarrollado y una optimización del mecanismo de molienda del reactor de pretratamiento termomecánico, buscando aumentar los rendimientos del proceso y reducir los costos asociados al gasto energético de esta etapa.
- Estudiar el uso de reactivos diferentes al ácido sulfúrico diluido, con el fin de evaluar su efectividad en el proceso desarrollado.
- Realizar estudios de densificación de biomasa pretratada, ya que de acuerdo a sus características, es posible que haya un alto potencial de capacidad de compresión, lo que reduciría costos de transporte.
- Realizar estudios de escalado al reactor de pretratamiento termomecánico, que permitan estimar con menor incertidumbre los costos asociados al proceso.

10.PUBLICACIONES

Debido a la posibilidad de patentamiento del método de pretratamiento y del reactor de pretratamiento mecánico, no ha sido posible realizar la publicación de los resultados obtenidos.

Los resultados de la tesis fueron declarados como producto tecnológico de ECOPETROL y fue aprobada la estrategia de protección de la tecnología, recomendando la solicitud de dos patentes en Colombia.

- REACTOR MULTIFUNCIONAL PARA EL PRETRATAMIENTO CONTINUO DE BIOMASA. No. de Radicación: N° NC2017/0007031. Fecha de Radicación: 13 de Julio de 2017. Neila Mantilla, Edgar Castillo, Laura Garzón, Miguel Acuña, Viatcheslav Kafarov. Financiado por Cámara de Comercio de Bucaramanga.
- PROCESO CONTINUO PARA LA PRODUCCIÓN DE AZÚCARES SIMPLES MEDIANTE LA COMBINACIÓN SECUENCIAL DE PRETRATAMIENTO Y MOLIENDA. El trámite de la solicitud de patente se encuentra en su fase inicial. Neila Mantilla, Edgar Castillo, Laura Garzón, Viatcheslav Kafarov. Financiado por ECOPETROL.

BIBLIOGRAFÍA

ADEN, A.; RUTH, M.; IBSEN, K.; JECHURA, J.; NEEVES, K.; SHEEHAN, J.; WALLACE, B.; MONTAGUE, L.; SLAYTON, A.; LUKAS, J. Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover. NREL/TP-6A2-46588. 2002, pp. 88.

AGUILAR, R., RAMIREZ, J.A., GARROTE, G., and VAZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering*. 2003, vol. 55, nro. 4, pp. 309–318.

ALVES REZENDE, Camila, APARECIDA DE LIMA, Marisa, MAZIERO, Priscila, RIBEIRO DEAZEVEDO, Eduardo; GARCIA, Wanius, POLIKARPOV, Igor. *Biotechnology Biofuels*. 2011, vol. 4, nro. 54. 66. 1-18.

ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology*. 2010, vol. 101, nro. 13, pp. 4851-4861.

ANDRITZ INC. System and method for preextraction of hemicellulose through using a continuous prehydrolysis and steam explosion pretreatment process. PSCHORN, Thomas; SHIN, Namshee; STROMBERG, Bertil. US12389020 patente de aplicación. Fecha de solicitud: 28 de Febrero de 2014. Estados Unidos. Fecha de aprobación: 15 de noviembre de 2011.

ARATO, Claudio, PYE, E. Kendall; GJENNESTAD, gordon. The Lignol Approach to Biorefining of Woody Biomass to Produce Ethanol and Chemicals. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2005, vol. 121, pp. 871-882.

B. YANG, C.E. WYMAN. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol *Biofuels Bioproduct & Biorefining*. 2008, vol. 2, pp. 26–40

BAJPAI, Pratima. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. SpringerBriefs in Molecular Science*. 2016, pp. 17-70.

BALAT, Mustafa. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*. 2011, Vol. 52, nro. 2, pp. 858-874.

BALLESTEROS, Ignacio; NEGRO, José; OLIVA, José Miguel; CABAÑAS, Araceli; MANZANARES, Paola; BALLESTEROS, Mercedes. *Ethanol Production From*

Steam Explosion Pretreated Wheat Straw. Applied Biochemistry Biotechnology. 2006, vol. 139-132, pp. 496-508.

BARROSO CASILLAS, Miguel. Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería. Proyecto Fin de Carrera / Trabajo Fin de Grado. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Forestal, 2010, 117 p

BINOD, Parameswaran; SINDHU, Raveendran; SINGHANIA, Reeta Rani, VIKRAM, Surender, DEVI, Lalitha, NAGALAKSHMI, Satya; KURIEN, Noble; SUKUMARAN, Rajeev K.; PANDEY, Ashok. Bioethanol production from rice straw: An overview. Bioresource Technology. 2010, vol. 101, pp. 4767-4774

BIOFUEL DIGEST. The Digest's 2017 Multi-Slide Guide to Cellulosic Biofuels – When, Where and How?. Sitio web, Lux Research publication: Michele Rubino y Michael Schultz. [En línea] Consultado el 25 de Mayo de 2017. <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2017/05/04/76408/20/>.

BOUCHARD, J., ABATZOGLOU, N., CHORNET, E., AND OVEREND, R.P. Characterization of depolymerized cellulosic residues: Part 1: Residues obtained by acid hydrolysis processes. Wood Science and Technology. 1989, vol. 23, nro. 4, pp. 343-355.

Bureau of Labor Statistics Data website National Employment, Hours, and Earnings Catalog, Industry: Chemicals and Allied Products, series code EES10140001. [En línea]. Consultado el 01 de Mayo de 2017. <https://data.bls.gov/cgi-bin/srgate>

C. Vanasse, E. Chornet; Lemonnier, J. P.; Overend, R. P. Preparation and Processing of Medium and High Consistency Biomass Suspensions. Research in Thermochemical Biomass Conversion. Primera Edición. Elsevier. Ciudad: Nueva York. 1988, pp.766-778.

CARR, M. E; DOANE, W. M. Modification of Wheat Straw in a High-Shear Mixer. Biotechnology and Bioengineering. 1984, vol XXVI, pp 1252-1257.

CARRASCO, F. Principles of biomass fractionation. Afinidad. 1989, vol. 46, nro. 423, pp. 425-429.

CASTILLO E., ACERO J, GARZÓN L., CASAS O., ELANDER,R., SHEKIRO J., TAO L. Producción a Escala Piloto de Etanol lignocelulósico a partir de Biomasa Colombiana. XVIII Conferencia Internacional sobre Palma de Aceite. Ciudad: Cartagena. 2015.

CERQUEIRA Pereira Sandra, MAEHARA Larissa, MONTEIRO Machado Cristina Maria and SANCHEZ Farinas Cristiane. 2G ethanol from the whole sugarcane lignocellulosic biomass. *Biotechnology for Biofuels*. 2015, vol. 8, pp. 44.

CHAKRABORTY, Ayan; SAIN, Mohini M, KORTSCHOT, Mark T. y GHOSH, Subrata. Modelind energy consumption for the generation of microfibrers from bleached kraft pulp fibres in a PFI mill. *Bioresources*. 2007, vol. 2, nor. 2, pp. 210-222.

Chem Systems. Biomass to Ethanol Process Evaluation. NREL Final Subcontract Report. Work performed by Chem Systems, Tarrytown, NY. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, December 1994. [En línea]. Consultado el 02 de Mayo de 2017. <http://biodev.nrel.gov/pdfs/3925.pdf>

CHEMICAL ENGINEERING. Current economic trends: cepci january (Prelim.) and December (Final). [En línea]. Consultado el 27 de Abril 2017. <http://www.chemengonline.com/current-economic-trends-cepci-january-prelim-and-december-final/>

CHEN, HongZhang,; LI, ZuoHu,. Studies on ethanol extraction of steam exploded wheat straw. *Chemistry and Industry of Forest Products*. 2000, vol. 20, nro. 3, pp. 33-39.

CHEN, Hongzhang; HAN, Yejun; XU, Jian. Simultaneous saccharification and fermentation of steam exploded wheat straw pretreated with alkaline peroxide. *Process Biochemistry*. 2008, vol. 43, nro. 12, pp. 1462-1466.

CHEN, Wen-Hua, XU, Yong-Yan, HWANG, Wen-Song, WANG, Jia-Baau. Pretreatment of rice straw using an extrusion/extraction process at bench-scale for producing cellulosic ethanol. *Bioresource Technology*. 2011, vol. 102, pp. 10451–10458.

CHEN, Xiaowen, KUHN, Erik; WANG, Wei; PARK, Sunkyu, FLANEGAN, Keith, TRASS, Olev, TENLEP, Lisette. TAO, Ling, TUCKER, Melvin. Comparison of different mechanical refining technologies on the enzymatic digestibility of low severity acid pretreated corn stover. 2013, vol. 147, pp. 401-408.

CHEN, Xiaowen, SHEKIRO, Joseph, PSCHORN, Thomas, SABOURIN, Marc, TAO, Ling, ELANDER, Rick, PARK, Sunkyu, JENNINGS, Ed, NELSON, Robert, TRASS, Olev, FLANEGAN, Keith, WANG, Wei, HIMMEL, Michael E, JOHNSON, David and TUCKER, Melvin P. A highly efficient dilute alkali deacetylation and mechanical (disc) refining process for the conversion of renewable biomass to lower cost sugars. *Biotechnology for Biofuels*. 2014, 11 p.

CHEN, Xiaowen, TAO, Ling, SHEKIRO, Joseph, MOHAGHAGHI, Ali, DECKER, Steve, WANG, Wei, SMITH, Holly, PARK, Sunkyu, HIMMEL, Michael E; TUCKER,

Melvin. Improved ethanol yield and reduced Minimum Ethanol Selling Price (MESP) by modifying low severity dilute acid pretreatment with deacetylation and mechanical refining: 1) Experimental. *Biotechnology for Biofuels*. 2012. Vol. 5, nro. 60. pp. 1-10.

CHEN, Xiaowen, TAO, Ling, SHEKIRO, Joseph, MOHAGHAGHI, Ali, DECKER, Steve, WANG, Wei, SMITH, Holly, PARK, Sunkyu, HIMMEL, Michael E; TUCKER, Melvin. Improved ethanol yield and reduced Minimum Ethanol Selling Price (MESP) by modifying low severity dilute acid pretreatment with deacetylation and mechanical refining: 1) Experimental. *Biotechnology for Biofuels*. 2012. Vol. 5, nro. 60. pp. 1-10

CHEN, Xiaowen; KUHN, Erik; JENNINGS, Edward W.; NELSON, Robert; TAO, Ling; ZHANG, Min y TUCKER, Melvin P. DMR (deacetylation and mechanical refining) processing of corn stover achieves high monomeric sugar concentrations (230 g/L) during enzymatic hydrolysis and high ethanol concentrations (>10% v/v) during fermentation without hydrolysate purification or concentration. *Energy Environmental Science*. 2016, vol, 9. pp. 1237-1245

CHEN, Xiaowen; SHEKIRO, Joseph, FRANDEN, Mary Ann, WANG, Wei, ZHANG, Min; KUHN, Erik; JOHNSON, David; TUCKER, Melvin P. The impacts of deacetylation prior to dilute acid pretreatment on the bioethanol process. *Biotechnology for Biofuel*. 2012, vol. 5, nro. 8, pp. 1-14.

CHEN Xiaowen, WANG Wei, CIESIELSKI Peter, TRASS Olev, PARK Sunkyu, TAO Ling, and TUCKER Melvin P. Improving Sugar Yields and Reducing Enzyme Loadings in the Deacetylation and Mechanical Refining (DMR) Process through Multistage Disk and Szego Refining and Corresponding TechnoEconomic Analysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016, vol. 4, pp. 324–333

CHEN, Xiaowen; WANG, Wei; CIESIELSKI, Peter; TRASS, Olev; SUNKYU, Park; TAO Ling y TUCKER, Melvin P. Improving Sugar Yields and Reducing Enzyme Loadings in the Deacetylation and Mechanical Refining (DMR) Process through Multistage Disk and Szego Refining and Corresponding Techno-Economic Analysis. *ACS Sustainable Chemical Engineering*. 2016, vol. 4, pp.324–333.

CHUNDAWAT, SPS; BALS, B; CAMPBELL, T; SOUSA, L;GAO, D; JIN, M; ERANKI, P; GARLOCK, R;TEYMOURI, F; BALAN, V; DALE, BE. Primer on ammonia fiber expansion pretreatment. Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals. Primera edicion, Wiley, 2013, 538 p.

CIESIELSKI PN, WANG W, CHEN X, VINZANT TB, TUCKER MP, DECKER SR, HIMMEL ME, JOHNSON DK, DONOHUE BS. Effect of mechanical disruption on the effectiveness of three reactors used for dilute acid pretreatment of corn stover

part 2: morphological and structural substrate analysis. *Biotechnology Biofuels*. 2014, vol. 7, nro. 1, pp.1-11.

DALE, B.E., WEAVER, J., BYERS, F.M. Extrusion processing for ammonia fiber explosion (AFEX). *Applied Biochemistry Biotechnology*. 1999 vol. 77–79, pp. 35–45.

Danuza Nogueira Moysés 1,2, Viviane Castelo Branco Reis 1 , João Ricardo Moreira de Almeida 3 , Lidia Maria Pepe de Moraes 1 and Fernando Araripe Gonçalves Torres. Xylose Fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*: Challenges and Prospects. *International Journal of Molecular Sciences*. 2016, vol. 17, pp. 207

DAVIS, R.; TAO, L.; SCARLATA, C.; TAN, E.C.D.; ROSS, J.; LUKAS, J.; D. SEXTON. Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbons: Dilute-Acid and Enzymatic Deconstruction of Biomass to Sugars and Catalytic Conversion of Sugars to Hydrocarbons. NREL/TP-5100-62498, pp.1-133

DEHKHODA, A. Concentrating lignocellulosic hydrolysate by evaporation and its fermentation by repeated fedbatch using flocculating *Saccharomyces cerevisiae*, Master Thesis in Industrial Biotechnology, University Collage of Boras, school of engineering and SEKAB E-Technology, Suecia, 2008. 67 p.

DEMIRBAS, Ayan. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials. 2008, vol, 157, nro. 3, pp. 220-229.

DONALDSON, L.A., WONG, K.K.Y., AND MACKIE, K.L. Ultrastructure of steam-exploded wood. *Wood Science and Technology*. 1988, vol. 22, nro. 2, pp. 103–114.

DU B, SHARMA LN, BECKER C, CHEN SF, MOWERY RA, VAN WALSUM GP, CHAMBLISS CK. Effect of varying feedstock-pretreatment chemistry combinations on the formation and accumulation of potentially inhibitory degradation products in biomass hydrolysates. *Biotechnology and Bioengineering*. 2010, vol. 107, nro. 3, pp. 430–440.

EGGEMAN, Tim; ELANDER, Richard T. Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresource Technology*. 2005, vol., 96, nro. 18, pp. 2019-2025

ELANDER, Richard T. Experimental Pretreatment Systems from Laboratory to Pilot Scale. *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*. Primera Edición, Wiley. 2013, 566 p.

ELANDER, Richard T. Experimental Pretreatment Systems from Laboratory to Pilot Scale. Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals, Primera edición. Editado by Charles E. Wyman. 2013, p 422.

ELANDER, Richard T. Experimental Pretreatment Systems from Laboratory to Pilot Scale. Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals, Primera edición. Editado by Charles E. Wyman. 2013, p 432.

FANG, Haixia; DENG, James; ZHANG, Xiao. Continuous steam explosion of wheat straw by high pressure mechanical refining system to produce sugars for bioconversion. *Bioresources*. 2011, vol. 6, nro. 4, pp. 4468-4480

FEATHER, M. S. AND HARRIS, J. F. Dehydration reactions of carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. 1973, vol. 28, pp. 161-224.

FELDMAN, D., BANU, D., NATANSOHN, A. Structure–properties relations of thermally cured epoxy–lignin polyblends. *Journal of Applied Polymer Science*. 1991, vol.43, nro. 6, pp. 1537–1550.

FITZPATRICK, S.W. Final technical report commercialization of the Biofine technology for levulinic acid production from paper sludge. MA: US Department of Energy; Report No DOE/CE/41178. 2002, 271 p.

FOGLER, Scott. Distributions of residence times for chemical reactors. En: *elements of chemical reaction engineering*. 4 ed. United States: Pearson Education, 2006. pp. 868

GHAREHKHANIA, Samira; SADEGHINEZHADA, Emad; NEWAZ KAZIA, Salim; YARMANDA, Hooman; BADARUDINA, Ahmad; REZA SAFAEIB, Mohammad; MOHD ZUBIRA, Mohd Nashrul. Basic effects of pulp refining on fiber properties— A review. *Carbohydrate Polymers*. 2015, vol. 115, pp. 785-803.

GOMES DA COSTA, Joyce Maria; CORRÊA, Jefferson; FONSECA, B.E., BORGES, S.V. Drying and Isotherms of Sugar Cane Bagasse. *Engenharia na agricultura, viçosa*. 2015, vol. 23, nro.2, pp. 128-142.

GONZALEZ, Juan; GONZALES-GARCIA, Carmen; RAMIRO, Antonio; GAÑANA, Jose; GONZALEZ, Jerónimo; SABIO, Eduardo; ROMAN, Silva, TUREGANO, Joao. Use of almond residues for domestic heating. Study of the combustion parameters in a mural boiler. *Fuel Processing Technology*. 2005, vol. 86, nro. 12-13, pp. 1351-1368.

GRETHLEIN, H.E. AND CONVERSE, A.O. Continuous acid hydrolysis of lignocelluloses for production of xylose, glucose, and furfural, in Food, Feed, and Fuel from Biomass, Ciudad New Delhi. Oxford & IBH Publishing Company, 1991, pp. 267–279.

GRETHLEIN, H.E.; ALLEN, D.C. y CONVERSE, A.O. A comparative study of the enzymatic hydrolysis of acidpretreated white-pine and mixed hardwood. Biotechnology and Bioengineering. 1984, vol. 26, nro. 12, pp. 1498–1505.

GRETHLEIN, Hans E. Comparison of economics of acid and enzymatic hydrolysis of newsprint. Biotechnology and Bioengineering. 1978, vol. 20, nro. 4, pp. 503–525.

GUILHERME, A. A., DANTAS, P. V. F., SANTOS, E. S., FERNANDES, F. A. N.; MACEDO, G. R. Evaluation of composition, Characterization and enzymatic Hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2015, vol. 32, nro. 1, pp. 23-33.

HALLAC, Bassem B.; RAGAUSKAS, Arthur J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2011, vol. 5, nro.2, pp. 215–225.

HALLAC, Bassem B.; RAGAUSKAS, Arthur J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. Biofuels, Bioproducts and Biorefining Biofpr. 2011, vol. 5, nro. 2, pp. 215-225.

HARRIS, J. F. Acid hydrolysis and dehydration reactions for utilizing plant carbohydrates. Applied Polymer Symposium. 1975, vol. 28, pp. 131-144.

HATZIS, Christos, RILEY, Cynthia, PHILIPPIDIS, George P. Detailed Material Balance and Ethanol Yield Calculations for the Biomass-to-Ethanol Conversion Process. Applied Biochemistry and Biotechnology. 1996, vol. 57/58, pp. 443-459.

HESS, J.R.; KENNEY, K.L.; OVARD, L.P.; SEARCY, E.M.; WRIGHT, C.T. Uniform-Format Solid Feedstock Supply System: A Commodity-Scale Design to Produce an Infrastructure-Compatible Bulk Solid from Lignocellulosic Biomass, Section 3: Pioneer Uniform Feedstock Supply System. Report No. INL/EXT-08-14752. Idaho Falls, ID: Idaho. National Laboratory, 2009. Consultado el 02 de Mayo de 2017. <http://www.inl.gov/bioenergy/uniform-feedstock>.

HIGH PLAINS MISWEST AG JOURNAL. Hugoton cellulosic ethanol plant sold out of bankruptcy. [En línea]. Consultado el 21 de mayo de 2017. http://www.hpj.com/ag_news/hugoton-cellulosic-ethanol-plant-sold-out-of-bankruptcy/article_ae8fb952-c85f-11e6-87dc-0b12cf1982e3.html

HIMMEL, M. E., BAKER, J.O., OVEREND, R.P Pretreatment of lignocellulosic biomass. McMillan, J.D. Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production, ACS Symposium Series. 1994, Vol. 566 pp. 292–324.

HONGZHANG, Chen, WANG, Lang. Technologies for Biochemical Conversion of Biomass. Pretreatment strategies for biochemical conversion of biomass. Primera Edición. Elsevier. Ciudad: Londres. 2017, 284 p

HUMBIRD, D.; DAVIS, R.; TAO, L.; KINCHIN, C.; HSU, D.; ADEN, A.; SCHOEN, P.; LUKAS, J., OLTHOF, B., WORLEY, M.; SEXTON, D.; DUDGEON, D. Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover. NREL/TP-5100-47764. 2011, pp.134.

HUMBIRD, D.; DAVIS, R.; TAO, L.; KINCHIN, C.; HSU, D.; ADEN, A.; SCHOEN, P.; LUKAS, J., OLTHOF, B., WORLEY, M.; SEXTON, D.; DUDGEON, D. Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover. NREL/TP-5100-47764. 2011, pp.134.

INGALLS PROCESS EQUIPMENT COMPANY. Sprout Waldron Andritz Koppers Disc Mill. [En línea]. Consultado el 30 de abril de 2017. <http://www.ingallsequipment.com/product/2496/>

JAYAPAL Natasha, A.K. Samanta, KOLTE Atul P., S. Senani, SRIDHAR Manpal, K.P. Suresh, SAMPATH K.T. Value addition to sugarcane bagasse: Xylan extraction and its process optimization for xylooligosaccharides production. Industrial Crops and Products 2013, vol. 42, pp. 14–24

JEEWON, Lee. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. Journal of Biotechnology. 1997, vol.56, nro.. 1, pp. 1-24.

JIN, Shengying; CHEN, Hongzhang. Fractionation of fibrous fraction from steam-exploded rice Straw. Process Biochemistry. 2007, vol. 42, pp. 188-192.

Kadam, K.L. ,Chin, C.Y., Brown, L.W. Flexible biorefinery for producing fermentation sugars, lignin and pulp from corn stover. Journal of industrial microbiology & biotechnology. 2008, vol. 35, pp. 331–341.

KARUNANITHY, C., MUTHUKUMARAPPAN, K., JULSON, J.L. Influence of high shear bioreactor parameters on carbohydrate release from different biomasses. American Society of Agricultural and Biological Engineers International Meeting 2008: Ciudad: Providence, Rhode Island. 2008.

KARUNANITHY, Chinnadurai, MUTHUKUMARAPPAN, Kasiviswanathan. Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production. Thermo-Mechanical Pretreatment of

Feedstocks. Part of the series Springer Briefs in Molecular Science. 2013, pp 31-65.

KARUNANITHY, Chinnadurai, MUTHUKUMARAPPAN, Kasiviswanathan. Influence of extruder and feedstock variables on torque requirement during pretreatment of different types of biomass – A response surface analysis. *Biosystems Engineering*. 2011, vol. 109, nro. 1, pp. 37-51.

KARUNANITHY, Chinnadurai, MUTHUKUMARAPPAN, Kasiviswanathan. Optimization of alkali soaking and extrusion pretreatment of prairie cord grass for maximum sugar recovery by enzymatic hydrolysis. *Biochemical Engineering Journal*. 2011, nro. 54, pp. 71-82.

KARUNANITHY, Chinnadurai, MUTHUKUMARAPPAN, Kasiviswanathan. Optimization of switchgrass and extruder parameters for enzymatic hydrolysis using response surface methodology. *Industrial Crops and Products*. 2011, vol. 33, nro. 1, pp. 188-199.

Khan Zuber, Dwivedi Anjani K. Fermentation of Biomass for Production of Ethanol: A Review. *Universal Journal of Environmental Research and Technology*. Vol. 3, nro 1, pp. 1-13

KIM, S.B. y LEE, Y.Y. Diffusion of sulfuric acid within lignocellulosic biomass particles and its impact on dilute-acid pretreatment. *Bioresource Technology*. 2002, vol. 83, nro. 2, pp. 165–171.

KL ENERGY CORPORATION. Process for Thermal-Mechanical Pretreatment of Biomass. FLANEGAN, Keith C.; LITZEN, David B.; HARSTAD, Dennis A.; SCHULTZE, James D. US 20110081689, patente de aplicación. Fecha de solicitud: 6 de Octubre de 2009. Estados Unidos, Fecha de aprobación: 7 abril de 2011.

KL ENERGY. Process for Thermal-Mechanical Pretreatment of Biomass. FLANEGAN, Keith C., LITZEN, David B., HARSTAD, Dennis A., SCHULTZE, James. D. US20110081689 A1. Fecha de solicitud: 6 Oct 2010. Estados Unidos Fecha de publicación: 7 Abr 2011.

KO, Ja Kyong; KIM, Youngmi; XIMENES, Eduardo; LADISCH, Michael R. Effect of liquid hot water pretreatment severity on properties of hardwood lignin and enzymatic hydrolysis of cellulose. 2015, vol.112, nro. 2, pp. 252-262.

LAMSAL, B.; YOO, J.; BRIJWANI, K; ALAVI, S. Extrusion as a thermo-mechanical pre-treatment for lignocellulosic ethanol.. *Biomass and Bioenergy*. 2010, vol. 34, nro. 12, pp. 1703-1710.

LAU, Ming W, GUNAWAN, Christa; DALE, Bruce E. The impacts of pretreatment on the fermentability of pretreated lignocellulosic biomass: a comparative evaluation between ammonia fiber expansion and dilute acid pretreatment. *Biotechnol Biofuels*. 2009, pp.1-11.

LEE, D. OWENS VN, BOE A, JERANYAMA P. Composition of herbaceous biomass feedstocks. SGINC1-07, Brookings, SD: South Dakota State University Publication, 2007, pp. 1-16.

LEHNINGER, Albert L.; COX, Michael M.; NELSON, David L. Principles of biochemistry. 4th ed W H Freeman & Co. 2005 pp. 1340.. W H Freeman & Co. 2005. pp. 1340.

LINDE, M., GALBE, M., AND ZACCHI, G. Steam pretreatment of acid-sprayed and acid-soaked barley straw for production of ethanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2006, vol. 129–132, pp 546–562.

LISCHEKE James J., CRAWFORD Nathan C., KUHN Erik, NAGLE Nicholas J., SCHELL Daniel J., TUCKER Melvin P., MCMILLAN James D. and WOLFRUM Edward J. Assessing pretreatment reactor scaling through empirical analysis. *Biotechnology for Biofuels*. 2016, Vol. 9, pp. 213

LISCHEKE, James J., CRAWFORD, Nathan C., KUHN, Erik, NAGLE, Nicholas J., SCHELL

LIU, Chen-Guang; QIN, Jin-Cheng; LIU, Li-Yang, JIN, Bo-Wen, BAI, Feng-Wu. Combination of Ionic Liquid and Instant Catapult Steam Explosion Pretreatments for Enhanced Enzymatic Digestibility of Rice Straw. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*. 2016, vol. 2, nro. 2. pp. 577-582

LLOYD, T.A. y WYMAN, C.E. Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids. *Bioresource Technology*. 2005, vol. 96, nro. 18, pp. 1967–1977.

Long Tanya M. , Su Yi-Kai , Headman Jennifer , Higbee Alan , Willis Laura B. , and Jeffries Thomas W. Cofermentation of Glucose, Xylose, and Cellobiose by the Beetle-Associated Yeast *Spathaspora passalidarum*. *Environ Microbiol*. 2012, Vol. 78, nro 16, pp. 5492–5500

MARTÍNA, Carlos, GALBEC, Mats, WAHLBOM, Fredrik, HAHN-HÄGERDAL, Bärbel; JÖNSSON, Leif J. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilising *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology*. 2002, vol. 31, nro. 3, pp. 274-282.

MILLE, John; C, CUZENS; JAMES R. Acid hydrolysis of bagasse for ethanol production. *Renewable Energy*. 1997, vol. 10, nro 2-3, pp. 285-290.

MOJOVIC Ljiljana; PEJIN, Dusanka; GRIJIC, Olgica; MARCOV; Sinisa; PEJIN, Jelena; RAKIN, Marica; VUCASINOVIC, Maja; NICOLIC, Svetlana; SAVIC, Dragisa. Progress in the production of bioethanol on starch-based feedstock. Chemical Industry & Chemical Engineering. 2009, vol. 15, nro. 4, pp.211-226.

MOLINA BUENDIA, P, et al. Propiedades de la anilina. En: Practicas de química orgánica. 547 ed. Murcia, 1989. pp. 39.

MORANTES, Christian, CÁRDENAS, Marco. Elaboración de una metodología para el desarrollo de los procesos de tamizado, impregnación (ácido sulfúrico diluido) y pretratamiento con el reactor piloto termomecánico para la producción de etanol a partir de biomasa. Universidad Industrial de Santander. Escuela e Ingeniería Química. 2016

MOSIER N, WYMAN C, DALE B, ELANDER R, LEE YY, HOLTZAPPLE M, LADISCH M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresour Technol. 2005, vol. 96, nro. 6, pp. 673–86

MOSIER, Nathan, WYMAN, Charles, DALE, Bruce, ELANDER, Richard, LEE, Y.Y., HOLTZAPPLE, Marck, LADISH, Michel. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology. 2005, vol. 96, nro.. 6, pp. 673-686

MOSIER, Nathan; WYMAN, Charles; DALE, Bruce; ELANDER, Richard; LEE, Y.Y.; HOLTZAPPLE, Mark; LADISCH, Michael. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology. 2005, vol. 96, nro. 6, pp. 673–686.

MUPONDWA, Edmund; LI, Xue; TABIL, Lope; SOKHANSANJ, Shahab; ADAPA, Phani. Status of Canada's lignocellulosic ethanol: Part I: Pretreatment technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017, vol. 72, pp. 178-190

MUSSATTO, Solange I.; FERNANDES, Marcela; MILAGRES, Adriane M.F; ROBERTO, Inês C. Effect of hemicellulose and lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose from brewer's spent grain. Enzyme and Microbial Technology. 2008, vol. 43, nro. 2, pp.124-129.

NACHENIUS, R.W, et al. Residence time distributions of coarse biomass particles in a screw conveyor reactor. En: Fuel Processing Technology. 2015, vol. 130. pp. 87.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY, NIST. Report of Investigation. Reference Material 8491. Sugarcane Bagasse Whole Biomass Feedstock. 2011. [En línea]. <https://nemo.nist.gov/srmors/certificates/8491.pdf>

National Institute of Standards & Technology. Report of Investigation. Reference Material 849. Sugarcane Bagasse Whole Biomass Feedstock. 2011, pp.1-4. [En línea]. Consultado el 02 de mayo de 2017. <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/8491.pdf>.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Determination of Ash in Biomass. NREL/TP-510-42622. 2008. [En línea]. Consultado el 01 de mayo de 2017. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42622.pdf>

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Biomass Compositional Analysis Laboratory Procedures. [En línea]. Consultado el 01 de mayo de 2017. <https://www.nrel.gov/bioenergy/biomass-compositional-analysis.html>

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Determination of Extractives in Biomass. NREL/TP-510-42619. 2008. [En línea]. Consultado el 01 de mayo de 2017. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42619.pdf>

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. NREL/TP-510-42618. 2012. [En línea]. Consultado el 01 de mayo de 2017 <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples. 2008. NREL/TP-510-42623. [En línea]. Consultado el 01 de mayo de 2017 <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42623.pdf>

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. 2008. [En línea]. Consultado el 01 de mayo de 2017. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42621.pdf>

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Laboratory Analytical Procedure (LAP) Review and Integration: Pretreated Slurries. NREL/TP-510-48825. 2008 [En línea]. Consultado el 01 de mayo de 2017 <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy11/48825.pdf>

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, NREL. Preparation of Samples for Compositional Analysis. 2008. [En línea]. Consultado el 01 de mayo de 2017. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42620.pdf>

National Renewable Energy Laboratory. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. NREL/TP-510-42618, Colorado, Última revisión 2012, pp 1- 18

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. NREL/TP-510-42621, 2008. [En línea]. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42621.pdf>

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Low Solids Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass. NREL/TP-5100-63351. Colorado: 2015. 13 p.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. NREL Science Central to Success of New Biofuels Projects: DuPont-NREL Partnership Delivered Key Innovations for Large Scale Cellulosic Ethanol Facility in Iowa. [En línea]. Consultado del 20 de mayo de 2017. <http://www.nrel.gov/news/features/2015/16468>

NORMA TÉCNICA COLOMBIANA: ingeniería civil y arquitectura. práctica para la reducción del tamaño de las muestras de agregados, tomadas en campo, para la realización de ensayos. NTC 3674 Bogotá DC: 1995.

OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY. Largest Cellulosic Ethanol Plant in the World Opens October 30. [En línea]. Consultado el 20 de Mayo. <https://energy.gov/eere/bioenergy/articles/largest-cellulosic-ethanol-plant-world-opens-october-30>.

OLSSON Lisbeth , HAHN-HÄGERDAL Bärbel. Fermentation of lignocellulosic hydrolyates for ethanol production. Enzyme and Microbial Technology, 1996, vol. 18, nro 5, pp. 312-331

PARK, Junyeong; JONES, Brandon, KOO, Bonwook; CHEN, Xiaowen; TUCKER, Melvin, YU, Ju-Hyun; PSCHORN, Thomas; VENDITTI, Richard; PARK, Sunkyu. Review. Use of mechanical refining to improve the production of low-cost sugars from lignocellulosic biomass. Bioresource Technology. 2016, vol, 199, pp. 59–67.

PARK, Junyeong; JONES, Brandon, KOO, Bonwook; CHEN, Xiaowen; TUCKER, Melvin, YU, Ju-Hyun; PSCHORN, Thomas; VENDITTI, Richard; PARK, Sunkyu. Review. Use of mechanical refining to improve the production of low-cost sugars from lignocellulosic biomass. Bioresource Technology. 2016, vol, 199, pp. 59–67

PENG, Huadong; CHEN, Hongzhang; QU, Yongshui; LI, Hongqiang, XU, Jian. Bioconversion of different sizes of microcrystalline cellulose pretreated by microwave irradiation with/without NaOH. Applied Energy. 2014, vol. 117, pp. 142-148.

POET-DSM. POET-DSM plans on-site enzyme manufacturing facility at Project Liberty. [En línea]. Consultado el 20 de mayo de 2017. <http://poetdsm.com/pr/poet-dsm-plans-on-site-enzyme-mfg-at-liberty>

Portafolio. Ecopetrol 'le apuesta' a combustibles 'verdes'. Publicado el 23 de octubre de 2014. [En línea]. Consultado el 02 de mayo de 2017. <http://www.portafolio.co/negocios/empresas/ecopetrol-le-apuesta-combustibles-verdes-55666>

RAMIREZ, RS; HOLTZAPPLE, M; PIAMONTE, N. Fundamentals of biomass pretreatment at high pH. Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals. Primera edición, Wiley, 2013, 538 p.

RAPIER, Robert. First Commercial Cellulosic Ethanol Plant in US Goes Bankrupt. Energy Trends Insider. [En línea]. Consultado el 28 de abril de 2017 <http://www.energytrendsinsider.com/2013/03/19/first-commercial-cellulosic-ethanol-plant-goes-bankrupt/>.

ROELS, J. A, Energetics and Kinetics in Biotechnology, Elsevier Biomedical, Amsterdam, The Netherlands, 1983, p. 330.

SAAKE, B. AND LEHNEN, R. Lignin, in Ullmann's. Encyclopedia of Industrial Chemistry. Ciudad: New York . Wiley. 2007,

SHEKIRO, Joseph; KUHN, Erik M.; SELIG, Michael J.; NAGLE, Nicholas J.; DECKER, Stephen R.; ELANDER, Richard T. Enzymatic Conversion of Xylan Residues from Dilute Acid-Pretreated Corn Stover. Applied Biochemistry Biotechnology. 2012, vol. 168, nro. 2, pp. 421-433.

SHERRARD, E.C.; KRESSMAN, F.W. Review of processes in the United States prior to World War II. Industrial Engineering Chemistry. 1945, vol. 37, nro. 1, pp. 5–8.

SHEVCHENKO, S.M., BEATSON, R.P., AND SADDLER, J.N. The nature of lignin from steam explosion/enzymatic hydrolysis of softwood: Structural features and possible uses. Applied Biochemistry and Biotechnology. 1999, vol. 79, pp. 867–876.

SPRINGER, E.L. AND HARRIS, J.F. Procedures for determining the neutralizing capacity of wood during hydrolysis with mineral acid solutions. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1985, vol. 24, nro. 3; 485–489.

SRI Consulting. PEP Yearbook. Menlo Park, CA: SRI Consulting, [en línea]. Consultado el 02 de Mayo de 2017. <http://www.sriconsulting.com/>.

SZCZERBOWSKIA, Danielle, PITARELOB, Ana Paula, ZANDONÁ FILHOC, Arion, PEREIRA RAMOS, Luiz. Sugarcane biomass for biorefineries: Comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrate components of bagasse and straw. 2014, vol. 114, pp. 95-101.

TALEBNIAA, Farid; KARAKASHEVA, Dimitar; ANGELIDAKI, Irimi. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology*. 2010, vol. 101, nro. 210, pp. 4744-4753.

TAO, Ling, CHEN, Xiaowen, ADEN, Andy, KUHN, Eric, HIMMEL, Michael E, TUCKER, Melvin, FRANDEN, Mary Ann A; ZHANG, Min, JOHNSON, David K, DOWE, Nancy and ELANDER, Richard T. Improved ethanol yield and reduced minimum ethanol selling price (MESP) by modifying low severity dilute acid pretreatment with deacetylation and mechanical refining: 2) Techno-economic analysis. *Biotechnology for Biofuels*. 2012, 11 p.

TAO, Ling; ADEN, Andy; ELANDER, Richard T.; RAMESH Pallapolu, Venkata; LEE, Y.Y.; GARLOCK, Rebecca J.; BALAN, Venkatesh, DALE, Bruce E., KIM, Youngmi, MOSIER, Nathan S., LADISCH, Michael R., FALLS, Matthew; HOLTZAPPLE , Mark T.; SIERRA, Rocio; SHI, Jian; EBRIK, Mirvat A.; TIM, Redmond; YANG, Bin; WYMAN, Charles E.; HAMES, Bonnie; THOMAS, Steve; WARNER, Ryan E. Process and technoeconomic analysis of leading pretreatment technologies for lignocellulosic ethanol production using switchgrass. *Bioresource Technology*. 2011, vol. 102, pp. 11105–11114

TEMPLETON, David W.; WOLFRUM, Edward J.; YEN, James H.; SHARPLESS, Katherine E. Compositional Analysis of Biomass Reference Materials: Results from an Interlaboratory Study. *Bioenergy Resource*. 2016, vol 9, pp. 303-314.

TENGBORG, Charlotte; STENBERG, Kerstin; GALBE, Mats; ZACCHI, Guido; LARSSON, Simona; PALMQVIST, Eva; HAHN-HÄGERDAL, Bärbel. Comparison of SO₂ and H₂SO₄ impregnation of softwood prior to steam pretreatment on ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1998, vol. 70-72, pp. 1-15.

TRASS, O., GANDOLFI, E.A.J. Fine grinding of mica in the Szego Mill. *Powder Technology*. 1990, vol. 60, nro. 3, pp. 273-279.

TUCKER Daniel J., MCMILLAN Melvin P., JAMES D.; WOLFRUM, Edward J. Assessing pretreatment reactor scaling through empirical analysis. *Biotechnology for Biofuels*. 2016, vol.9, nro. 213, pp. 1-13.

U.S. Producer Price Indexes – Chemicals and Allied Products / Industrial Inorganic Chemicals Index. In *Chemical Economics Handbook*; IHS: Douglas County, CO, 2008.

Urbanchuck, J. Contribution of the Ethanol Industry to the Economy of the United States. Prepared by LECG, LLC for the Renewable Fuels Association, 2008.

Walas, S.M. *Chemical Process Equipment - Selection and Design*. Butterworth Heinemann, 1988, 755 p.

WANG W, CHEN X, DONOHOE BS, CIESIELSKI PN, KATAHIRA R, KUHN EM, KAFLE K, LEE CM, PARK S, KIM SH, TUCKER MP, HIMMEL ME, JOHNSON DK. Effect of mechanical disruption on the effectiveness of three reactors used for dilute acid pretreatment of corn stover part 1: chemical and physical substrate analysis. *Biotechnol Biofuels*. 2014, vol. 7, nro. 1, pp. 57.

WANG, Le; FAN, Xiaoguang; TANG, Pingwah; YUAN, Qipeng. Xylitol fermentation using hemicellulose hydrolysate prepared by acid pre-impregnated steam explosion of corncob. *Issue Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2013, vol. 88, nro. 11, pp.2067-2074.

WEISS ND, NAGLE NJ, TUCKER MP, ELANDER RT. High xylose yields from dilute acid pretreatment of corn stover under process-relevant conditions. *Biochem Biotechnol*. 2009, vol. 155, nro. 1–3, pp. 418–28.

WEISS, N.D., NAGLE, N.J., TUCKER, M.P., AND ELANDER, R.T. High xylose yields from dilute acid pretreatment of corn stover under process-relevant conditions. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2009, vol. 155, pp. 418–428.

WOOLEY, Robert J., PUTSCHE, Victoria. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. NREL/MP-425-20685. 1996, pp. 38.

WOOLEY, Robert; RUTH, Mark; SHEEHAN, John; IBSEN, Kelly; MAJDESKI, Henry; GALVEZ, Adrian. Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis Current and Futuristic Scenarios. NREL/TP-580-26157. 1999, pp. 72.

WYMAN, C.E. Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Editorial Taylor and Francis, United States of America. 1996, pp. 417.

WYMAN, Charles E., DALE, Bruce E., ELANDER, Richard T., HOLTZAPPLE, Mark, LADISCH, Michael R., LEE, Y.Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource Technology*. 2005, vol. 96, nro. 18, pp. 1959 -1966.

WYMAN, Charles; DALE, Bruce; ELANDER, Richard; HOLTZAPPLE, Mark, LADISH, Michel Coordinated development of leading biomass. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 96, nro. 18, pp. 1959-1966.

XI, Yingtao; CHEN, Qun y YOU, Changfu. Flow characteristics of biomass particles in a horizontal stirred bed reactor: Part I. Experimental measurements of residence time distribution. *En: Powder Technology*, 2015, vol. 269, pp. 579

YANG B, TUCKER MP. Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals. Ciudad: New York. Wyman CE editor, Wiley and Sons. 2013, pp. 489–521.

YANG, Bin; TUCKER, Melvin. Laboratory Pretreatment Systems to Understand Biomass Deconstruction. Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals. Primera edición, Wiley, 2013, pp. 538.

ZHANG Wei, GENG Anli. Improved ethanol production by a xylosefermenting recombinant yeast strain constructed through a modified genome shuffling method. *Biotechnology for Biofuels*. 2012, vol. 5, pp.46

ZHANG, M, Picataggio, S. Microorganism development for bioethanol. Washington, DC : Taylor and Francis, pp.163–178.

ZHANG, Shujing; KESHWANI, Deepak R.; XU, Yixiang; HANNA, Milford A. Alkali combined extrusion pretreatment of corn stover to enhance enzyme saccharification. *Industrial Crops and Products*. 2012, vol. 37, nro. 1, pp. 352-357.

Zhang, Yanping; Zhu, Yan; Zhu, Yang; Li, Yin. The importance of engineering physiological functionality into microbes. *Trends in Biotechnology*. 2009, vol. 27, nro. 12, pp. 664-672.

ZHANGA, Ke; PEIB, Zhijian; WANGA, Donghai. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review. *Bioresource Technology*. 2016, vol. 199, pp. 21-33.

ZHENG, Jun y REHMANN, Lars. Extrusion Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. 2014, vol.15, nro. 10, pp. 18967–18984.

ZHU, Yongming; MALTEN, Marco; TORRY-SMITH, Mads; MCMILLAN, James D.; STICKEL, Jonathan J. Calculating sugar yields in high solids hydrolysis of biomass. *Bioresource Technology*. 2011, vol. 102, pp. 2897-2903.

ZHUANG, X.; YU, Q.; WANG, W.; QI, W.; WANG, Q.; TAN, X; YUAN, Z. Decomposition behavior of hemicellulose and lignin in the step-change flow rate liquid hot water. *Applied Biochemical Biotechnology*. 2012, vol. 168, nro. 1, pp. 206–218.

ZHUANG, Xinshu; WANG, Wen; YU, Qiang; QI, Wei; WANG, Qiong; TAN, Xuesong; ZHOU, Guixiong; YUAN, Zhenhong. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. *Bioresource Technology*. 2016, vol 199, pp. 68-75.

