

Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y
Ciencias de los Materiales



**Valoración de la fracción hemicelulósica y obtención de
furfural a partir de *Eucalyptus globulus* y paja de trigo**

**Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:**

María Trinidad García Domínguez

Fecha de lectura: 20 de julio de 2017

Bajo la dirección de los doctores:

Francisco López Baldovín

Juan Carlos García Domínguez

Manuel Jesús Díaz Blanco

Huelva, 2017





**Universidad
de Huelva**

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA

**Departamento de Ingeniería Química, Química Física y
Ciencias de los Materiales**

**VALORACIÓN DE LA FRACCIÓN
HEMICELULÓSICA Y OBTENCIÓN DE FURFURAL A
PARTIR DE EUCALYPTUS GLOBULUS Y PAJA DE
TRIGO**

Tesis doctoral adcrita al Programa Oficial de Doctorado **Procesos y
Productos Químicos**, presentada por

Maria Trinidad García Domínguez

2017

VALORACIÓN DE LA FRACCIÓN HEMICELULÓSICA Y OBTENCIÓN DE FURFURAL A PARTIR DE EUCALYPTUS GLOBULUS Y PAJA DE TRIGO

Memoria presentada por la licenciada Dña. Maria Trinidad García Domínguez para optar al grado de
Doctora por la Universidad de Huelva (España)

(firma)

Maria Trinidad García Domínguez

Huelva (España), 2017

D. Francisco López Baldovín, Catedrático de Ingeniería Química, **D. Manuel Jesús Díaz Blanco**,
Catedrático de Ingeniería Química, y **D. Juan Carlos García Domínguez**, Profesor Titular de Universidad,
adscritos al área de Ingeniería Química del Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencias
de los Materiales de la Escuela Técnica Superior de la Universidad de Huelva (España)

INFORMAN:

La memoria titulada “**Valoración de la fracción hemicelulósica y obtención de furfural a partir de *Eucalyptus globulus* y paja de trigo**” que optar al grado de Doctor por la Universidad de Huelva, presenta Dña. Maria Trinidad García Domínguez, ha sido realizada en los laboratorios de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva bajo nuestra dirección. Considerando que este trabajo presenta todos los requisitos para su defensa como Tesis Doctoral, autorizamos su presentación en la Universidad de Huelva.

Vº Bº Directores de la Tesis

Dr. Francisco López Baldovín

Dr. Manuel Jesús Díaz Blanco

Dr. Juan Carlos García Domínguez

La presente Tesis Doctoral cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente
(firma y sello del Departamento)

Dr. Pedro Partal López

Director del Departamento de Ingeniería Química, Química-Física y Ciencias de los Materiales de la
Universidad de Huelva (España)

A mis Padres

"Las ciencias aplicadas no existen, sólo la aplicación de las ciencias"

*Louis Pasteur.
Químico y Microbiólogo.*

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento más sincero a las personas que de una manera directa o indirecta han contribuido a hacer posible este proyecto de Tesis Doctoral, bien por su apoyo incondicional o con la ayuda más directa en la realización de los trabajos experimentales y “de escritorio”. Cuando he llegado a esta parte final del proceso de realización de la Tesis Doctoral, pensé que me sería más fácil, y no precisamente porque no tenga en mente, ni sea capaz de recordar y nombrar cuáles son todas las personas que de alguna que otra forma hicieron una aportación a este proyecto, por lo que no sé si sabré expresar con palabras adecuadas mi profundo agradecimiento a todas ellas.

En primer lugar, cómo no podía ser de otra manera, a mis directores: Francisco López Baldovín, Manuel Jesús Díaz Blanco y Juan Carlos García Domínguez, por su supervisión y consejos que han hecho posible que este trabajo se llevase a cabo, y por depositar confianza en mi persona para la realización del mismo. Por su ayuda incansable en la búsqueda de financiación, la incentivación a formarme y tomar caminos adecuados y guiarme en los mismos con su calidad profesional y humana me han permitido llegar hasta la meta tras un largo recorrido lleno de alegrías y tropiezos, dónde sus capacidades de incentivación y aliento fueron incansables. Todos ellos han contribuido a lo que hoy me considero como profesional de la investigación científico/técnica y les estaré agradecida por estos maravillosos años.

Por supuesto, mi más sincero agradecimiento institucional a la Universidad de Huelva y al Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencia de los Materiales donde ha transcurrido el devenir de este Proyecto; al Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (CEIA3) y a la empresas ACCIONA INFRAESTRUCTURAS S.A., por el soporte económico del Proyecto en distintas fases y al MINECO que también ha soportado costos relacionados con los trabajos realizados.

Gracias también al apoyo moral de mi familia, cómo mi cuñada Janaína ,quién me incentivó de manera constante a quedarme en este proyecto profesional y de la cuál recibí siempre su aliento, especialmente también agradecer por todo lo que hoy soy a mi madre, a mis hermanos Francisco y Raquel por su constante interés. Así cómo no podía ser de otra forma al que más ha soportado mis malos y buenos momentos en la realización de la misma, mi hermano Juan Carlos.

No puedo dejarme atrás a quién lleva conmigo 20 años y siempre me ha apoyado en todos mis proyectos profesionales, Oscar Fernandez Marín, gracias por estar ahí simplemente. A mi familia política a todos gracias.

Así cómo tampoco quisiera dejarme a todos aquellos compañeros de departamento y amigos con los cuales he vivido buenos momentos en esta trayectoria profesional ,a todos ellos, gracias. Tampoco no quisiera dejar de hacer especial mención a aquellos que estuvieron más cerca en el laboratorio codo con codo cómo Javier Feria en mis comienzos y del cuál aprendí mucho, a Alberto Palma, por ser una gran persona, gran amigo y buen compañero, Javier Mauricio Loaiza, buen compañero y amigo de laborarorio y congresos..., y mis disculpas por los que me dejo pues es imposible nombrarlos a todos.

Especial mención de fuera del ámbito universitario a todos aquellos amigos que me han incentivado al inicio, continuación y finalización de esta Tesis Doctoral.

Índice

	Pag.
RESUMEN	1
Resumen.....	3
Abstract.....	9
I. INTRODUCCION	15
I.1. La Biorrefinería como marco general donde integrar la futura producción de Furfural.....	17
I.2. Concepto de Biorrefinería.....	21
I.3. Aspectos Energéticos. Clave en el desarrollo de la industria de Biorrefinería.....	25
I.4. Procesos de fraccionamiento para la utilización de la Biomasa Lignocelulósica.....	33
I.5. Fraccionamiento de la Biomasa Lignocelulósica. Particularidades sobre la Lignina.....	47
I.6. El Furfural: producto químico diana en los procesos de Biorrefinería...	55
I.6.1. Química del Furfural. Características químicas y físicas.....	55
I.6.2. Aplicaciones y usos del Furfural.....	57
I.6.3. Procesos industriales tradicionales para la producción de Furfural.	61
I.6.4. Las materias primas lignocelulósicas como fuente renovable y sostenible en la producción de Furfural.....	69
I.6.5. Furfural: Fuente de productos químicos y combustibles.....	79

II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	83
II.1 Objetivos.....	85
II.1.1. Objetivo Principal.....	85
II.1.2. Objetivos Específicos.....	87
II.2. Plan de Trabajo.....	89
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	91
III.1. Descripción y selección de las materias primas.....	93
III.2. Caracterización de las materias primas.....	99
III.2.1. Acondicionamiento de la materia prima.....	99
III.2.2. Determinación del Poder Calorífico.....	100
III.2.3. Caracterización de polisacáridos mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAE).....	100
III.2.4. Caracterización de <i>Eucalyptus globulus</i>	101
III.2.5. Caracterización de paja de trigo.....	102
III.2.6. Caracterización de los tallos de girasol.....	103
III.3. Optimización de la concentración de Furfural a partir de <i>Eucalyptus globulus</i> y paja de trigo mediante autohidrólisis no isoterma.....	105
Anexo III.1.....	109
III.4. Optimización de la obtención de Furfural mediante el proceso de autohidrólisis isoterma de la paja de trigo.....	119
Anexo III.2.....	121
III.5. Optimización de la producción de furfural mediante autohidrólisis isoterma de <i>Eucalyptus globulus</i>	149
Anexo III.3.....	151

III.6. Optimización de las condiciones de operación en el proceso de extracción por hidrólisis ácida diluida de compuestos de degradación hemicelulósicos de paja de trigo.....	161
III.6.1. Metodología y condiciones de extracción.....	162
III.6.2. Resultados y discusión.....	163
III.7. Optimización de la producción de Furfural a partir de <i>Eucaliptus globulus</i> por hidrólisis ácida en dos etapas.....	167
Anexo III.4.....	171
III.8. Proceso de extracción de hemicelulosas a partir de la paja de trigo mediante extracción alcalina en frío.....	181
Anexo III.5.....	183
III.9. Proceso de extracción de hemicelulosas a partir del <i>Eucaliptus globulus</i> mediante extracción alcalina en frío.....	193
IV. CONCLUSIONES.....	199
V. BIBLIOGRAFÍA.....	205

RESUMEN



Universidad
de Huelva

Resumen

Hasta la fecha, las fuentes fósiles han sido los principales recursos para obtener energía o productos químicos, pero estos recursos producen efectos negativos debido a las contaminaciones ambientales. Para remediar esta situación, entre las posibles biorrefinerías industriales, la biorrefinería de lignocelulosa es probablemente la que se impulsará con mayor éxito. Debido a que la situación de la materia prima es óptima y los productos de conversión tienen una buena posición en la petroquímica tradicional, así como, en el futuro mercado de productos basados en procesos biotecnológicos. En estos esquemas de biorrefinería, la fracción de hemicelulosas no está siendo aislada para uso industrial todavía, pero tienen un alto potencial y podrían ser utilizadas en muchas aplicaciones, no sólo para la producción de biocombustibles líquidos, en particular el bioetanol y el butanol. Un derivado importante de la fracción de hemicelulosas es el furfural. El furfural, un derivado importante de las hemicelulosas, se utiliza para la producción de una amplia gama de importantes productos químicos no derivados del petróleo tales como furano, tetrahidrofurano y alcohol furfurílico. También se utiliza como extractivo, fungicida, nematocida, en las refinerías de petróleo, así como en las industrias de plásticos, alimentos, farmacéutica y agrícolas. También pueden producirse resinas con excelentes propiedades termoresistentes y resistencia física extrema por condensación de furfural con formaldehído, fenol, acetona o urea. No hay ruta sintética disponible para la producción de furfural en la industria química. El furfural se produce exclusivamente a partir de hemicelulosas de biomasa lignocelulósica. Alrededor de 250.000 toneladas de furfural es producido al año, obtenido a partir de fuentes de carbohidratos, probablemente el único producto insaturado, de gran volumen, y como producto químico orgánico que es obtenido de esta forma.

El objetivo de este estudio fue optimizar la producción de furfural mediante procesos de hidrólisis (autohidrólisis isotérmica y no isotérmica, hidrólisis ácida con extracción alcalina y ácida diluida) de madera de *Eucalyptus globulus* y paja de trigo, utilizando un diseño experimental factorial y modelos de regresión múltiple para maximizar los rendimientos de furfural.

Los diferentes procesos podrían proporcionar una fase sólida con celulosa menos degradada que la fase sólida de una hidrólisis ácida convencional. En general, los

procesos se optimizaron para un doble propósito : maximizar el rendimiento de furfural mientras se minimizaba la degradación de la celulosa.

Además, los procesos que incluyen la separación de la fase sólida facilitarían la obtención de fracciones que contenían menos productos de degradación (por ejemplo, polifenoles o derivados de furfural que actúan como inhibidores microbianos y obstaculizan los usos potenciales en procesos de fermentación).

Optimización de la concentración de furfural a partir de *Eucalyptus globulus* y Paja de Trigo mediante autohidrólisis No isoterma.

Las muestras de Paja de Trigo y *Eucalyptus globulus* fueron sometidas a autohidrólisis no isotérmica, definida por: temperatura: 180-240°C. Se observaron diferencias en la velocidad de reacción de deshidratación del furfural a partir de la xilosa, que fue más rápida para la paja de trigo con respecto a la observada para el eucalipto. En esa forma, se pudo encontrar a una temperatura de 220 ° C, 4,25 g / 100 g de materia prima (26% del xilano inicial en la paja de trigo) y un aumento de temperatura (240°C) produjo 4,54 g / 100 g de materia prima, 28% del xilano inicial. En *Eucalyptus globulus* el aumento de la temperatura de hidrólisis (240 °C) produjo un licor con mayores contenidos de furfural (4,45 g / 100 g de materia prima, 25% del xilano inicial) y ácido acético (4,49 g / 100 g de materia prima) y contenidos pequeños de arabinosa y xilano. En la paja de trigo, se produce una deshidratación más rápida.

Procesos de autohidrólisis isotérmica para la producción de furfural a partir de *Eucalyptus globulus* y paja de trigo.

Para los procesos de autohidrólisis isotérmica, las muestras de *Eucalyptus globulus* fueron sometidas a temperaturas comprendidas entre 220 y 250 °C y tiempos de residencia isotérmica entre 0 y 60 min. Se ha estudiado el efecto del factor R_0 sobre la producción de azúcar y la composición de las fases líquida y sólida obtenidas después de los tratamientos. Se ha determinado la concentración y composición de furfural. Se utilizó un diseño experimental compuesto central, junto con el modelo de redes neuronales, para la maximización del contenido de furfural bajo autohidrólisis isotérmica. Para cada variable de proceso (temperatura y tiempo de autohidrólisis) se estableció una gama variada, que incluía dos variables independientes a tres niveles diferentes. Los modelos

obtenidos reprodujeron los resultados experimentales de las variables dependientes con errores por debajo del 6%. En condiciones experimentales óptimas, se obtuvo el rendimiento de furfural (4,4 g / 100 g de materia prima seca) a 60 min. 220 °C. Para la paja de trigo, las muestras de materia prima fueron sometidas a autohidrólisis isotérmica en las mismas condiciones de temperatura y tiempo de residencia que la madera de *Eucalyptus globulus*. Además, se utilizó un diseño experimental compuesto central para obtener la optimización del contenido de furfural y se ha estudiado el efecto del factor de severidad R_0 . En la paja de trigo, el aumento de la temperatura de hidrólisis produjo licor con mayores contenidos de furfural y bajo contenido de xilano. Se ha encontrado baja influencia estadística en la concentración de furfural para el tiempo como variable independiente. Se encontraron condiciones óptimas de autohidrólisis isotérmica para obtener un alto contenido de furfural (4% s.m.s.) a 0 minutos y 220 °C. También, en estas condiciones se obtuvo una fase sólida con un contenido de glucano del 52%.

Procesos de hidrólisis ácida para la producción de furfural de *Eucalyptus globulus* y paja de trigo

Para optimizar la producción de furfural por hidrólisis con ácido diluido de madera de *Eucalyptus globulus*, se utilizaron dos etapas de hidrólisis. El proceso de optimización se llevó a cabo utilizando un diseño experimental factorial y modelos de regresión múltiple para maximizar los rendimientos de furfural. La selectividad para el furfural del procedimiento se incrementó por efecto de las fracciones de glucano y lignina que se eliminaron eficientemente después de la primera etapa de hidrólisis ácida.

Los rangos operacionales son especialmente adecuados para la extracción de xilosa, que era prácticamente cuantitativa a 170 °C y prácticamente independiente del tiempo de operación. Por lo tanto, es aconsejable utilizar condiciones no isotérmicas o tiempos cortos. Esto es muy importante si se considera la baja concentración de ácido utilizada. La fase líquida obtenida después de la autohidrólisis de la materia prima en las condiciones óptimas contenía 2,3% de glucosa, 9,8% de xilosa, 2,5% de xilooligómeros, 0,6% de arabinosa, 1,1% de furfural y 0,1% de 5-OH metilfurfural.

Después de eliminar el sólido residual de la primera etapa de hidrólisis, la concentración de ácido es la variable más influyente en la conversión de xilooligómeros o xilosa en furfural. Las conversiones a furfural fueron bastante importantes (mayores de 10

g / L). Las hemicelulosas en la materia prima se extrajeron en 32-57,7% y xilano en 40,5-84%. Las conversiones más altas a furfural se obtuvieron usando un tiempo de operación medio (15 min) y baja temperatura (170 °C) y pH = 2. El procedimiento proporciona adicionalmente derivados de hemicelulosa que están apenas contaminados con derivados de celulosa. Las concentraciones de gluco-oligómeros fueron muy bajas y las de glucosa en la región del 3% de la materia prima. La revisión de la información bibliográfica sobre la extracción de hemicelulosas de la paja de trigo parece indicar que es un material adecuado. Pero los resultados obtenidos no han sido buenos teniendo en cuenta la composición inicial de la materia prima. De hecho, las tasas de extracción de hemicelulosas han sido aceptables, pero la transformación a furfural ha sido muy poco eficaz en el rango de condiciones operacionales ensayadas.

Procesos de extracción alcalina en frío para la producción de furfural de *Eucalyptus globulus* y paja de trigo

En esta sección se propone un método para la extracción selectiva de hemicelulosa a partir de paja de trigo que implica extracción alcalina en frío y posterior separación por precipitación con etanol. Estas hemicelulosas, obtenidas selectivamente, podrían utilizarse para su conversión en furfural. La paja de trigo con un contenido en hemicelulosa (xilano + grupos araban-acetilo) superior al 25% y una en lignina inferior al 19% permite separar selectivamente la fracción de hemicelulosa de las fracciones de celulosa y de lignina con el método propuesto.

El rendimiento de hemicelulosa se optimizó utilizando un diseño de factor 2ⁿ para examinar la influencia de temperaturas de 20 a 40 °C, tiempos de operación de 30 a 60 min y concentraciones de álcali de 80 a 120 g/L. Esto permitió identificar las condiciones más adecuadas para la extracción de hemicelulosas con bajos contenidos de lignina . Las condiciones óptimas para la extracción alcalina en frío de hemicelulosa a partir de paja de trigo se encontraron por tanto a una temperatura de 40 °C, un tiempo de funcionamiento de 90 min y una concentración de álcali de 100 g/l. Estas condiciones permitieron extraer el 56,1% de toda la hemicelulosa presente inicialmente en la materia prima y el 59,1% de la lignina. La separación subsiguiente de hemicelulosa en la fase líquida de la extracción alcalina fría por precipitación con etanol proporcionó una fracción que contenía el 39,4% de toda la hemicelulosa y sólo el 12% de toda la lignina en la materia prima. Sin embargo, en el estudio de los resultados obtenidos de la extracción alcalina en frío de

hemicelulosas de madera de *Eucalyptus globulus* a baja temperatura se encuentran bajas concentraciones de glucosa, xilosa y arabinosa en el licor recuperado. Esto puede deberse a que estas moléculas de madera de *Eucalyptus globulus* son estructuras con juntas fuertes que hacen muy difícil la separación alcalina efectiva. Los ensayos en diferentes momentos corroboraron la baja efectividad de las extracciones y no aprecian diferencias entre las cantidades obtenidas en el licor a los 90 y 180 minutos. La conclusión general es que la madera de *Eucalyptus globulus* es mucho más refractaria a este proceso de extracción que otros materiales en el rango de variación de las condiciones operacionales probadas.

ABSTRACT

To date fossil sources have been the main resources to obtain energy or chemicals but these resources produce negative effects due to environmental pollutions. To remedy this situation, among the potential industrial biorefineries, the lignocellulose biorefinery will most probably be pushed through with the greatest success, because the raw material situation is optimal and conversion products have a good position in the traditional petrochemical as well as in the future bio-based product market. In these biorefinery schemes, the hemicelluloses fraction, are not being isolated for industrial use yet, but they has a high potential and they could be used in many applications, not only for liquid biofuels production, notably bioethanol, and butanol. An important derivate from hemicelluloses fraction is furfural. Furfural, an important derived from hemicelluloses, is used for the production of a wide range of important non-petroleum derived chemicals such as furan, tetrahydrofuran, and furfuryl alcohol. It is also used as an extractive, fungicide, nematocide, in oil refineries, as well as in the plastics, food, pharmaceutical and agricultural industries. Resins with excellent thermosetting properties and extreme physical strength can also be produced by condensation of furfural with formaldehyde, phenol, acetone, or urea. There is no synthetic route available for furfural production in chemical industry. Furfural is exclusively produced from hemicelluloses of lignocellulosic biomass. About 250.000 tons of furfural, probably the only unsaturated, large volume, organic chemical, are prepared from carbohydrate sources annually.

The aim of this study was to optimize the production of furfural by some hydrolysis processes (isothermal and non isothermal autohydrolysis, acid hydrolysis with dilute acid and cold alkaline extraction) of *Eucalyptus globulus* wood and wheat straw, using factorial experimental design and multiple regression models to maximize furfural yields. The different processes could provide a solid phase with less degraded cellulose and other applications that the solid phase of a conventional acid hydrolysis. In general, the processes were optimized for a fold purpose, namely: to maximize furfural yield while minimizing cellulose degradation. Also, the processes including separation of the solid phase would facilitate the obtainment of fractions containing less degradation products (e.g. polyphenols or furfural derivatives that acting as microbial inhibitors and hindering the potential uses in fermentation processes).

Non isothermal autohydrolysis processes for furfural production from *Eucalyptus globulus* and wheat straw

In the first part, samples of Wheat Straw and *Eucalyptus globulus* were subjected to non-isothermal autohydrolysis, defined by: temperature: 180-240°C. Differences in dehydration reaction rate of furfural from xylose which it is faster for wheat straw with respect to that observed for eucalyptus. In that form, 4.25 g/100 g raw material (26% of the initial xylan in wheat straw) could be found at 220°C, and an increase temperature (240°C) yielded 4.54 g/100 g raw material, 28% of the initial xylan. In *Eucalyptus globulus* the increase in the hydrolysis temperature (240°C) yielded liquor with higher contents of furfural (4.45 g/100 g raw material, 25% of the initial xylan) and acetic acid (4.49 g/100 g raw material) and smaller contents of arabinose and xylan. In wheat straw, a faster dehydration is found.

Isothermal autohydrolysis processes for furfural production from *Eucalyptus globulus* and wheat straw

For isothermal autohydrolysis processes, samples of *Eucalyptus globulus* were subjected to temperature ranges between 220 and 250 °C and isothermal residence times between 0 and 60 min. The effect of the R_0 factor on the sugar yield and composition of both liquid and solid phases obtained after treatments has been studied. The furfural concentration and composition has been determined. A central composite experimental design, in conjunction with the neural fuzzy model, was used to the furfural content maximization under isothermal autohydrolysis. A varied range, involving two independent variables at three different levels, was established for each process variable (viz. temperature and autohydrolysis time). The obtained models reproduced the experimental results of the dependent variables with errors below 6%. Under optimum experimental conditions, the yield of furfural (4.4 g/100 g dry raw material) could be obtained at 60 min and 220 °C.

For wheat straw, samples of raw material were subjected to isothermal autohydrolysis at same conditions of temperature and residence time that *Eucalyptus globulus* wood. Also, a central composite experimental design was used to obtain furfural content optimization and the effect of the severity factor R_0 has been studied. In that form, in wheat straw, the increase in the hydrolysis temperature yielded liquor with higher

contents of furfural and low xylan contents. Low statistical influence in furfural concentration has been found for time as independent variable. Optimum isothermal autohydrolysis conditions to obtain high furfural content (4% o.d.b.) could be found at 0 minutes and 220 °C. Also, in these conditions a solid phase with 52% glucan content could be obtained.

Acid hydrolysis processes for furfural production from *Eucalyptus globulus* and wheat straw

To optimize the production of furfural by hydrolysis with dilute acid of *Eucalyptus globulus* wood, two stages of hydrolysis were used. The optimization process was carried out using a factorial experimental design and multiple regression models to maximize furfural yields. The selectivity for furfural of the process was increased by effect of the glucan and lignin fractions being efficiently removed after the first acid hydrolysis stage.

The operational ranges are especially suitable for the extraction of xylose, which was virtually quantitative at 170 °C and virtually independent of the operation time. It is therefore advisable to use non-isothermal conditions or short times. This is quite important if one considers the low acid concentration used. The liquid phase obtained after autohydrolysis of the raw material under the optimum conditions contained 2.3% glucose, 9.8% xylose, 2.5% xylo-oligomers, 0.6% arabinose, 1.1% furfural and 0.1% 5-OH methyl furfural.

After the residual solid from the first hydrolysis stage is removed, the acid concentration is the most influential variable on the conversion of xylo-oligomers or xylose into furfural. Conversions to furfural were quite substantial (greater than 10 g/L). Hemicelluloses in the raw material were extracted by 32–57.7% and xylan by 40.5–84%. The highest conversions to furfural were obtained by using a medium operation time (15 min) and low temperature (170 °C) and pH=2.

The process additionally provides hemicellulose derivatives that are scarcely contaminated with cellulose derivatives. The concentrations of gluco-oligomers were very low and those of glucose in the region of 3% of the raw material.

The review of bibliographic information on the extraction of hemicelluloses from wheat straw seemed to indicate that it might be of a suitable material. But the results obtained have been not good taking in consideration the initial composition of raw material. In fact, the rates of extraction of hemicelluloses have been acceptable, but the transformation to furfural has been very little effective in the range of operational conditions tested.

Cold alkaline extraction processes for furfural production from *Eucalyptus globulus* and wheat straw.

In this section, a method for the selective extraction of hemicellulose from wheat straw involving cold alkaline extraction and subsequent separation by precipitation with ethanol is proposed. These hemicelluloses, selectively obtained could be used for their conversion to furfural. Wheat straw with a content in hemicellulose (xylan + araban- acetyl groups) exceeding 25% and one in lignin below 19% affords selective separation of the hemicellulose fraction from the cellulose and lignin fractions with the proposed method. The hemicellulose yield was optimized by using a 2ⁿ factor design to examine the influence of temperatures from 20 to 40 °C, operation times from 30 to 60 min and alkali concentrations from 80 to 120 g/L. This allowed the most suitable conditions for extracting low-lignin hemicellulose to be identified. The optimum conditions for cold alkaline extraction of hemicellulose from wheat straw were thus found to be a temperature of 40 °C, an operation time of 90 min and an alkali concentration of 100 g/L. These conditions allowed 56.1% of all hemicellulose initially present in the raw material, and 59.1% of the lignin, to be extracted. Subsequent separation of hemicellulose in the liquid phase from the cold alkaline extraction by precipitation with ethanol provided a fraction containing 39.4% of all hemicellulose and only 12% of all lignin in the raw material.

However, in the study of the results obtained from the cold alkaline extraction of hemicelluloses of *Eucalyptus globulus* wood to low temperature are low concentrations of glucose, xylose, and arabinose in retrieved liquor. This may be due to which these molecules in *Eucalyptus globulus* wood are structures with strong joints that make it very difficult to effective alkaline separation. The trials at different times corroborated the low effectiveness of the extractions do not appreciate differences between the amounts obtained in the liquor at 90 and 180 minutes. The general conclusion is that the wood of

Eucalyptus globulus is much more refractory to this extraction process than other materials in the range of variation of the operational conditions tested.

I INTRODUCCIÓN



Universidad
de Huelva

I.1. La Biorrefinería como Marco General donde Integrar la Futura Producción de Furfural

El furfural es un producto químico de base con gran cantidad de aplicaciones y para el que se propone, en esta memoria, la prospección de algunas posibilidades de producción a partir de algunas materias primas lignocelulósicas y modelización de sus procesos de obtención.

En el apartado I.6. de la presente introducción, se expondrán más exhaustivamente los diversos aspectos relacionados con dichas aplicaciones y vías de obtención, pero una justificación importante del planteamiento de esta Tesis Doctoral es cómo, en los últimos años, la investigación sobre la potencialidad de la biomasa lignocelulósica abre múltiples vías de disposición de unas fuentes renovables y sostenibles de materias primas para la obtención de una amplia diversidad de productos químicos.

Los MLC (materiales lignocelulósicos) se pueden clasificar según su origen en tres categorías (Gullón et al., 2010) (tabla I.1).

1. Productos primarios de bosque o de fuentes agrarias (madera, paja, etc).
2. Subproductos industriales (tales como bagazo).
3. Materiales de desecho (por ejemplo, residuos sólidos urbanos, residuos de jardines y parques, etc o en una clasificación algo más exhaustiva, según el cuadro de la figura.

Considerados como materia prima alternativa para la transformación, la materia lignocelulósica muestra características interesantes, incluyendo:

- a. Gran disponibilidad, debido a que los MLC son los recursos renovables más abundantes en el mundo (Chirat et al., 2010).
- b. Ubicación dispersa, garantizando un suministro seguro y fiable (Lange, 2012).
- c. Alta Tasa de regeneración.
- d. Flexibilidad y versatilidad (en términos de tecnologías aplicables y posibles productos finales).
- e. Posibilidad de utilizar todo el material en la conversión de procesos (Marinova et al., 2009).

- f. Susceptibilidad a ser transformados por procesos respetuosos con el medio ambiente, sostenibles y basados en los principios de la “Química verde” en cuanto a que es una producción limpia y eficiente (Clark, 2007; Kim y Dale, 2004; Semelsberger et al., 2007).
- g. Su utilización como materias primas no es competitiva con aplicaciones a la industria alimenticia (Pye et al., 2000) como ocurre con la producción de bioetanol de primera generación a partir de materiales ricos en almidón o la caña de azúcar (Erickson, 2007).
- h. Es una de las principales fuentes de hexosas y pentosas sin duda, la biomasa procedentes de residuos lignocelululósicos provenientes de residuos agrícolas.
- i. La biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina) es el principal y más abundante componente de la biomasa producida por la fotosíntesis. Anualmente se forman 200.000 millones de toneladas en el mundo (Ragauskas et al., 2006).
- j. No toda la biomasa lignocelulósica aprovechable para la generación de energía tiene carácter residual. Podemos cultivar plantas con el único fin de generar energía, por combustión directa, o mediante su densificación o su transformación en “biocombustibles”. Son los llamados “cultivos energéticos”, susceptibles de ser usados para el aprovechamiento de las tierras agrícolas no aptas para la producción de alimentos.

La consideración de renovable de la tecnología de aprovechamiento de los cultivos energéticos, sólo puede darse si la biomasa obtenida y consumida es tal que se regenera a la misma velocidad con la que se extrae, y en una cantidad que no afecta a la estructura y composición de los suelos.

El desarrollo y puesta en marcha de los cultivos energéticos puede dar lugar a la creación de diferentes “agroindustrias” o biorrefinerías, como los complejos agroeléctricos, las biodestillarías, la generación de biocombustibles y los complejos de producción de diferentes materiales como papel y cartón, polímeros, derivados de la celulosa y la lignina y productos para la industria química.

Tabla I.1: Clasificación de los materiales Lignocelulósicos según origen.

	Biomasa Agrícola	Biomasa Forestal
Primaria	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cultivos de uso específico no alimentario 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Madera de bosques uso específico
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuos primarios de cultivos alimentarios 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Madera derivada de operaciones de limpieza y mantenimiento de montes
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hierbas y pastos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuos derivados de la explotación maderera
Secundaria	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuos de industrias agroalimentarias 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuos de industrias de primera y segunda transformación de la madera
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuos de explotaciones ganaderas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuos de industrias de pasta de papel y papeleras
Terciaria	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuos sólidos urbanos (fracción orgánica) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuos urbanos de madera
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fangos de depuradoras de aguas residuales 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Residuos urbanos celulósicos

Además, pueden enumerarse una serie de ventajas de los cultivos energéticos en el ámbito socio económico y laboral (Lynd et al., 2008) El mantenimiento de actividades agrícolas en las zonas rurales, conservando el carácter específico de éstas; la eliminación de los subsidios agrarios y de paro laboral; el restablecimiento de ecosistemas; la disminución del éxodo rural; la producción y generación de energía en el propio país que revierte en la propia economía con beneficios directos sobre ésta, incluidos los impuestos generados; el desarrollo de tecnologías y la creación de nuevas industrias; y la disminución del riesgo en el suministro de combustibles.

En definitiva, el impulso a la química renovable vendrá apoyado por cuatro tendencias principales:

- Disminución de reservas fósiles.
- Incremento de coste de reservas fósiles.
- Incremento de la demanda de energía, bienes y materiales.
- Insostenibilidad ambiental de la dependencia de recursos fósiles.

El mercado actual de la industria química basada en materias primas renovables supone el 1,5 % del mercado global químico y se estima que se duplique para 2016 traccionado por el incremento en la demanda de biocombustibles, incluido etanol (Zaldivar et al., 2001). Además, se prevé un incremento anual sostenido cercano al 20 % en los bioplásticos e incrementos importantes en torno al 10 % anual de dos plataformas ya clásicas, la del ácido láctico y 1,3-propanodiol, con incorporación gradual principalmente del succínico y el 1,4-butanodiol (Berglund, 2008; Xi et al., 2013).

I.2. Concepto de Biorrefinería

El planteamiento de la utilización de materias primas lignocelulósicas para la producción de furfural, cobra mucho más sentido dentro de un hipotético esquema industrial más amplio que incluyera el aprovechamiento de las diversas fracciones del material lignocelulósico para la obtención de otra amplia gama de productos químicos y energía, fundamentalmente biocombustibles para automoción. En definitiva, lo que en los últimos años se ha venido a denominar "biorrefinería". Las biorrefinerías son instalaciones de transformación de la biomasa con una nueva base tecnológica basada en la misma. En este sentido, parece conveniente describir este concepto de biorrefinería, necesariamente amplio, por la gran cantidad de rutas, procesos y mecanismos físicos y químicos para la integración de las diversas plataformas químicas y termoquímicas para el fraccionamiento sostenible de la biomasa lignocelulósica.

El término biorrefinería ha sido acuñado para describir actualmente y en un futuro próximo, procesamientos industriales que van a usar la biomasa como materia prima para producir un amplio espectro de productos químicos, combustibles y de materiales de base biológica siguiendo una filosofía similar a refinerías de petróleo de hoy en día, que producen múltiples combustibles y productos de aceite mineral. Biorrefinerías se han considerado como la clave para el acceso a una producción integrada de productos químicos, materiales, bienes, los combustibles y la energía del futuro (Kamm et al., 2005). Hay muchos tipos de biorrefinería pero todos los métodos están basados o deben basarse en un modelo de base económica viable (Manzer, 2010). En este trabajo de Tesis Doctoral, nos centraremos en la biorrefinería a partir de Biomasa Lignocelulósica basada en la separación de fracciones (celulosicas, hemicelulósicas, ligninas y derivados como el furfural). La figura I.1. ilustra de una forma gráfica este concepto.

Una definición más académica de "Biorrefinería" desarrollaría el concepto que engloba una planta de proceso integrada y diversificada para el procesamiento de la biomasa lignocelulósica como materia prima. Esta biomasa se transforma en una amplia gama de productos químicos valorizables en una concepción similar a la de las refinerías de petróleo (Feria et al., 2011; Carvalheiro et al., 2008). La biorrefinería responde a la idea de un desarrollo sostenible y renovabilidad de recursos que incluye la búsqueda y uso de nuevos recursos de biomasa lignocelulósica (Clark, 2007). En los últimos años ha habido

una creciente tendencia a la utilización más eficiente de nuevos recursos forestales y agrícolas de alta capacidad de producción de biomasa y de los residuos agro-industriales y/o agroalimentarios. En el caso de estos últimos, son materiales de bajo costo pero de los que se pueden obtener productos finales de alto valor agregado (Ruzene et al., 2008).

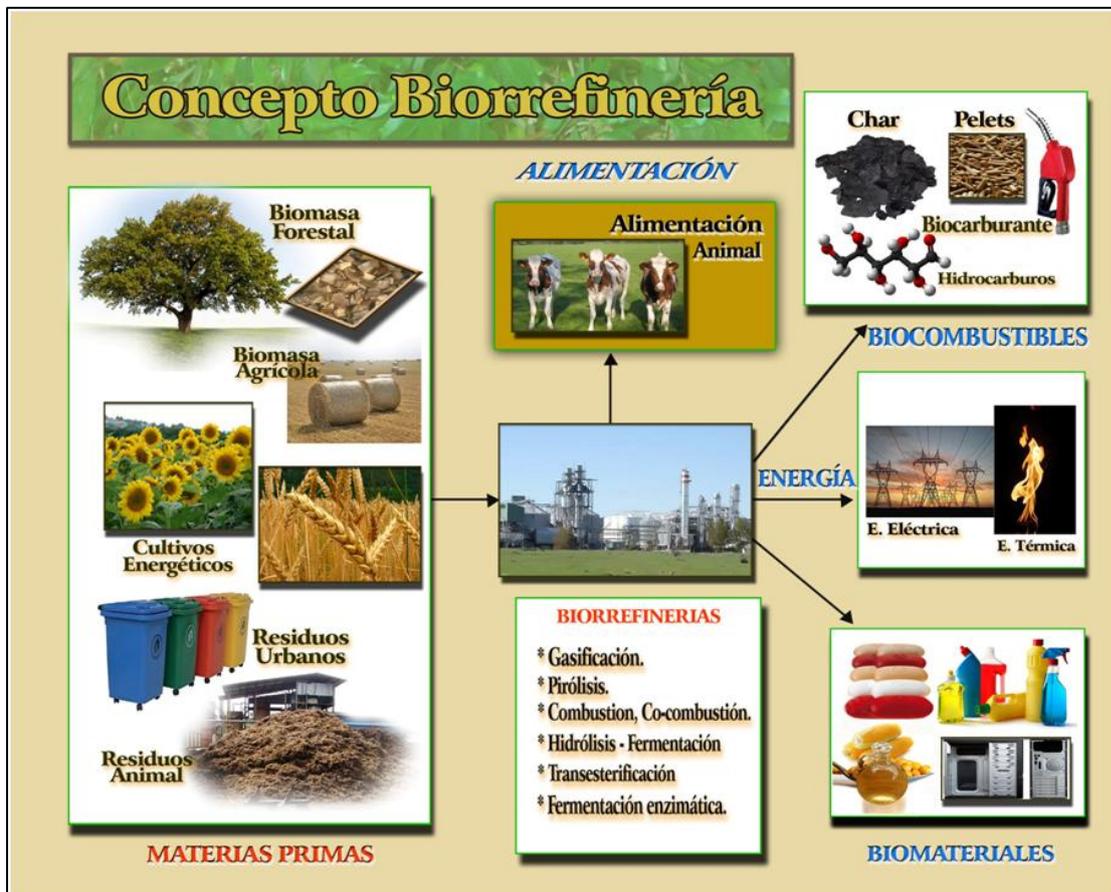


Figura I.1: Ilustración del concepto de Biorrefinería

El “punto de arranque” a partir de los años 90, es el de una situación global de déficit de materias primas, particularmente acuciante en el sector energético y químico básico, en el que el camino hacia un desarrollo sostenible y la renovabilidad de los recursos pasa por la búsqueda/utilización de nuevas fuentes de recursos y productos químicos y de consumo donde la biomasa forestal y/o agroalimentaria lignocelulósica, se revela como una fuente “necesaria” de materias primas. Su aprovechamiento completo permitiría, además, la disposición de una tremenda variedad de productos químicos, cuyo desarrollo tecnológico precisa de la integración de todas las etapas, desde el cultivo y recolección hasta las etapas de fraccionamiento y conversión a diferentes productos. Se trataría de conseguir un fraccionamiento sostenible de la biomasa de origen forestal o agroalimentario utilizando

secuencias consecutivas de fraccionamiento con separación intermedia de fracciones sólidas. Por ejemplo procesos de hidrólisis, deslignificaciones alcalinas o mediante disolventes orgánicos, extracción alcalina en frío con separación selectiva de hemicelulosas, biopasteado y pasteado convencional para obtención de pasta celulósica y papel, integración de las plataformas química y termoquímica con valorización para la obtención de energía y valorización de la fracción polifenólica vía composites de lignina, etc. De entre estos procesos, diversos procedimientos de hidrólisis de deslignificación alcalina u organosolv, pueden empezar a considerarse “tradicionales” en el ámbito de la investigación científica que se ha venido desarrollando en este campo en la última década. Alternativamente, la separación selectiva de hemicelulosas en dos etapas de procesos de hidrólisis o hidrólisis ácida o la extracción alcalina en frío de hemicelulosas son posibilidades poco exploradas en el mundo de la Biorrefinería y van a constituir un núcleo importante de la motivación de los trabajos de esta Tesis Doctoral. También las opciones de biopasteado a tratamiento termoquímico subsiguientes a alguna etapa de pretratamiento, generalmente hidrolítica, bajo la hipótesis general de que un tratamiento de hidrólisis previo de la materia prima proporciona de por sí una fase líquida valorizable (derivados hemicelulósicos) y permite una operación posterior en condiciones de procesos menos rigurosas sin menoscabo de las propiedades de los productos subsiguientes (pasta celulósica, por ejemplo) o incrementando algunas (poder calorífico, o posterior hidrólisis de la celulosa, por ejemplo). Los procesos de gasificación y pirólisis pudieran proporcionar también una mayor proporción de productos gaseosos valorizables (metanol o mezclas de gas para producción de biocombustibles). Secuencialmente, y en cualquier esquema de biorrefinería se debe contemplar también la valorización de las fracciones ricas en lignina y su valorización vía producción y caracterización de composites por adición en alguna matriz plástica, por ejemplo. Bajo estas ideas se han venido proponiendo esquemas, más o menos hipotéticos o en fases preindustriales como el de la figura I.2. que ilustra un posible proceso para una planta integral de revalorización de biomasa residual procedente del cultivo del olivar.

En las convocatorias del 7th Programa Marco de Investigación de la Unión Europea y las del H2020, el concepto de biorrefinería se define como el desarrollo y aplicación de biotecnologías industriales para la conversión de materias primas renovables en bioproductos (productos químicos) de forma sostenible y eficiente económicamente y en bioenergía. Integrando y desarrollando la utilización de todo el vegetal, las biorrefinerías

podrían utilizar un amplio rango de materias primas incluyendo desde biomasa de origen agrícola y forestal a subproductos o productos residuales de los sectores industriales relacionados con la biomasa. Más específicamente, el Topic KBBE.2013.3.4-01 del 7º Programa Marco, sobre prevención y valorización de los bioresiduos en las biorrefinería indicaba: la previsible implementación del concepto de Biorrefinería para la producción de productos químicos, biomateriales y bioenergía generará diversas corrientes de subproductos como hemicelulosas, lignina, aceites, gliceroles, etc. Estas fracciones están actualmente subexplotadas y debe plantearse un especial énfasis en hacer más accesibles a la conversión los componentes primarios de las materias primas lignocelulósicas. La sostenibilidad y viabilidad económica del concepto de biorrefinería pasa por la explotación de las corrientes de subproductos y el desarrollo de sistemas cerrados de aprovechamiento.

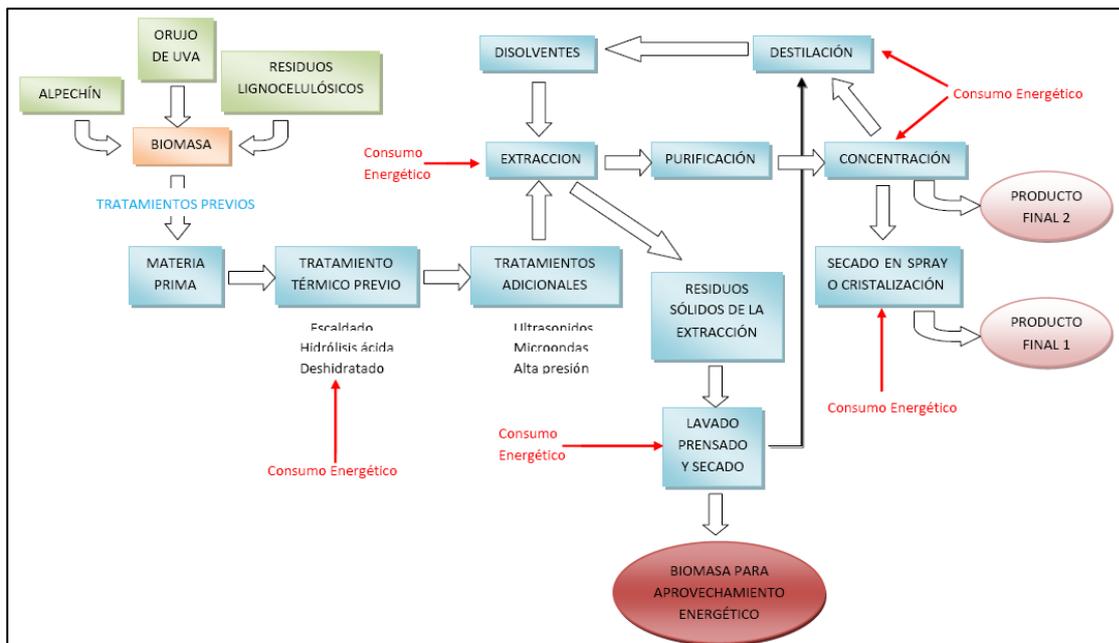


Figura I.2: Proceso para una planta integral de revalorización de Biomasa

I.3. Aspectos Energéticos. Clave en el Desarrollo de la Industria de Biorrefinería

Los aspectos “bioenergéticos” son muy importantes para el desarrollo de la biorrefinería de la biomasa lignocelulósica y en cualquier Proyecto de interés que se plantee sobre su aprovechamiento es importante no soslayarlos, y es conveniente explorar la vía química de fraccionamiento para la obtención de biocombustibles para automoción o la vía termoquímica para la obtención de gas combustible o electricidad por combustión. El aprovechamiento energético de la biomasa se ha incrementado en los últimos años en España y Andalucía. El principal motivo de este incremento se basa en la necesidad de cumplir los objetivos energéticos a nivel regional y estatal especificados en el Plan Andaluz de Sostenibilidad Energética 2007-2013 (PASENER - Decreto 279/2007, BOJA nº 49 del 11/3/2008) y el Plan Nacional de Energías Renovables 2011-2020 (borrador publicado en la página web del Instituto para la Diversificación y el Ahorro de Energía (IDAE) del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Agotado el período de vigencia del PER 2005-2010 y atendiendo al mandato establecido en la legislación vigente, el Gobierno de España ha elaborado un nuevo Plan para el periodo 2011- 2020. Este Plan incluye el diseño de nuevos escenarios energéticos y la incorporación de objetivos acordes con la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, la cual establece objetivos mínimos vinculantes para el conjunto de la Unión Europea y para cada uno de los Estados miembros. Concretamente, la Directiva establece como objetivo conseguir una cuota mínima del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea, el mismo objetivo establecido para España, y una cuota mínima del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada Estado miembro para el año 2020.

De hecho la actual distribución de energía eléctrica en España desde 2010 supone ya la obtención de un 30% de la electricidad a partir de fuentes renovables, distribuidas en 14,91% de origen eólico, 23,8 Gas natural y 14,31 del resto (con origen en la biomasa). La distribución completa del año 2014 puede observarse en las figuras I.3. y I.4. En esta última, puede observarse con más detalle la contribución de cada tecnología renovable en el consumo de energía primaria en España (Fuente : Ministerio Industria Turismo y Comercio).

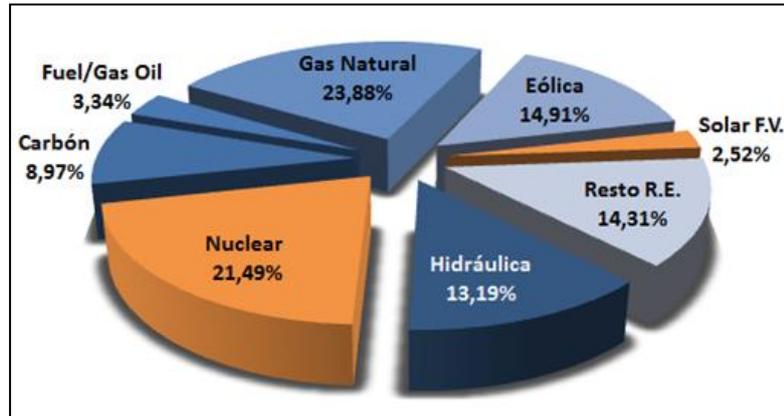


Figura I.3: Distribución de la procedencia de Energía eléctrica en España (2014).

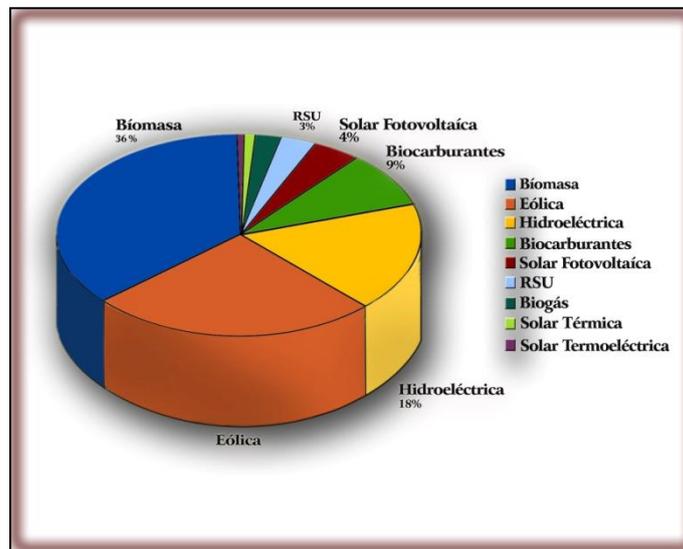


Figura I.4: Contribución de cada una de las fuentes renovables al total del consumo.

La biomasa es considerada como una de las grandes posibilidades entre las estrategias que tratan de reducir el cambio climático, aunque no pueden dejar de tenerse presentes los vaivenes geoestratégicos y políticos que pueden condicionar en buena medida el desarrollo de las tecnologías renovables. Entre las ventajas de la utilización de la biomasa se pueden destacar (Turnball, 1996; Prins et al., 2007; Taylor, 2010):

- El uso de la biomasa como fuente de energía alternativa, renovable y limpia evitaría la dependencia exterior en el suministro de energía de terceros países.
- Su utilización no contribuye al aumento del efecto invernadero, ya que el CO₂ emitido está en las mismas cantidades que con anterioridad había sido fijado para el crecimiento de la biomasa.

- Ausencia de emisiones de azufre e hidrocarburos policíclicos altamente contaminantes e iniciadores de la lluvia ácida.
- Se utiliza un recurso renovable en periodos cortos de tiempo.
- Obtención de productos biodegradables.
- Eliminan residuos como la biomasa húmeda, evitando la contaminación de los suelos y los malos olores.
- Su aprovechamiento evita incendios forestales y que al ser materiales residuales se gestiona de forma adecuada.
- Aumenta la diversificación energética.
- La implantación de cultivos energéticos en tierras abandonadas evita la erosión del suelo.
- Permite, en general, un incremento de la actividad agrícola y económica. Desde el punto de vista de los agricultores, la posibilidad de dedicar parte de sus terrenos a prácticas distintas de las tradicionales (alimentación humana o animal, sector del papel, del mueble, etc.) supone un equilibrio en sus ingresos anuales a través de un mercado más amplio para sus productos. En definitiva, se incentiva el desarrollo rural al poner en valor tierras yermas o nuevas áreas agrícolas en las que se pueden implantar cultivos energéticos. A su vez, se le da un valor a los residuos para que sean aprovechados y reutilizados, como los rastrojos y los restos de trabajos selvícolas.
- Creación de puestos de trabajo en el aprovechamiento de algunos tipos de biomasa.

Aunque también posee aspectos negativos:

- Baja densidad energética que incrementa en gran medida los gastos de transporte.
- Pueden presentarse problemas en la disposición y abastecimiento de la materia prima con continuidad, de calidad suficiente y en cantidad.
- Poseen menor rendimiento de los combustibles derivados de la biomasa.
- Tienen altos costes de recolección, transporte y almacenamiento por su baja densidad.
- Necesidad de acondicionamiento o transformación para su utilización.

En España, la explotación de la energía de la biomasa fue más lenta que en otros países europeos debido fundamentalmente a los siguientes factores:

- Requerimiento de importantes inversiones y garantía de suministro a medio y largo plazo.
- Falta de consenso entre los diferentes agentes que intervienen en la valorización energética de la biomasa (propietarios, productores, empresarios y administración).
- Insuficiencia de incentivos económicos para el desarrollo de nuevas experiencias de producción de energía con biomasa.
- Insuficiencia en las tarifas eléctricas pagadas por la electricidad producida a partir de biomasa.

Aunque, por otra parte, el uso de recursos energéticos locales también da lugar a nuevos mercados para productos agrícolas y forestales dando lugar a un desarrollo económico rural. A causa de estos factores, muchos gobiernos nacionales están desarrollando políticas y regulaciones dirigidas a aumentar el uso de biomasa en la próxima década y siguientes.

La dispersión territorial que caracteriza a la biomasa genera importantes costes de logística de aprovisionamiento, constituyendo éste uno de los principales obstáculos a su desarrollo. La necesidad de que las instalaciones de valorización energética tengan garantizado el suministro a lo largo de su vida útil, junto al mencionado condicionante de costes, justifica una adecuada evaluación y caracterización de la distribución geográfica de este recurso que contemple su evolución en el tiempo. A través de los análisis que incidan en este aspecto se puede facilitar la toma de decisiones a la hora de ubicar las instalaciones, centralizar la recogida de la biomasa, o incluso crear un sistema de logística de aprovisionamiento a gran escala. Del potencial energético procedente de la biomasa residual agrícola andaluza (obtenido a partir de cerca de 8 millones de toneladas de biomasa), el 67% proviene de los cultivos herbáceos, representando los cultivos COP (cereales, oleaginosas y proteaginosas -excluyendo el arroz-), el 39% del potencial energético total procedente del sector agrícola. Le siguen por orden de importancia el resto de herbáceos (arroz, remolacha, algodón, fresa, tomate y cultivos de invernadero) con un 28% sobre el total, el sector del olivar (con el 26%) y el resto de cultivos leñosos (con el 7%). Andalucía es la Comunidad Autónoma que registra mayor consumo de

biomasa dentro del conjunto nacional y una de las que posee mayor potencial de producción de este recurso. De hecho, en la planificación energética española (PER 2005-2010) Andalucía figura como una de las zonas prioritarias de actuación para el aprovechamiento de los residuos de cultivos herbáceos y leñosos, de industrias agroforestales y, fuera del ámbito de este estudio, de cultivos energéticos. Por otra parte, las industrias agroalimentarias (junto con las forestales) constituyen las fuentes de biomasa residual actualmente más utilizadas en España, tanto para aplicaciones eléctricas como térmicas. Andalucía contribuye considerablemente a este aprovechamiento debido al desarrollo experimentado en el uso de los residuos de la industria del aceite. Todo ello, según fuentes como el Ministerio de industria, Turismo y Comercio, Instituto para la diversificación y ahorro de Energía (IDEA de Andalucía), Plan de energía renovables 2011-2020 y el Plan de Acción de Ahorro y Eficiencia Energética 2011-2020.

En la actualidad la mayor parte de los 3.655 ktep de consumo térmico final de biomasa en España proviene del sector forestal, utilizándose en sector doméstico, mediante sistemas tradicionales poco eficientes (uso de leñas en equipos obsoletos) y en industrias forestales para consumo térmico o cogeneración. Existe una potencia instalada de 533 MW abastecida con residuos de industrias agroforestales y restos de cultivos agrícolas principalmente. En los últimos años se está iniciando el desarrollo de los cultivos energéticos y de la mecanización específica para la recogida, extracción y tratamiento de biomasa que está llevando a la implantación de tecnologías modernas para la biomasa térmica en edificios y los desarrollos tecnológicos en gasificación y ciclos ORC (Ciclo orgánico de Rankine), gracias a los cuales se pueden transformar fuentes de calores bajos y media temperatura en electricidad. Esto hace prever para los próximos años, una importante expansión de la biomasa en el sector térmico en edificios e instalaciones industriales (Zhang et al., 2012).

Por consiguiente, además de avanzar en una mayor aportación cuantitativa de la biomasa, se producirá un cambio cualitativo a tecnologías actualizadas y eficientes. El potencial de biomasa disponible en España, bajo hipótesis conservadoras, se sitúa en torno a 88 millones de toneladas de biomasa primaria en verde, incluyendo restos de masas forestales existentes, restos agrícolas, masas existentes sin explotar y cultivos energéticos a implantar. A este potencial se suman más de 12 millones de toneladas de biomasa secundaria seca obtenida de residuos de industrias agroforestales. Para alcanzar

los objetivos fijados en el área de biomasa se han definido una serie de propuestas dirigidas a cada fase del aprovechamiento de la misma. Las propuestas para el desarrollo de un mercado maduro de suministro de biomasa se centran principalmente en la movilización del recurso. El apoyo al desarrollo de aplicaciones térmicas, especialmente en edificios, se realizará mediante campañas de difusión, desarrollos normativos y nuevos sistemas de apoyo financiero, de incentivos y de ayudas públicas a la inversión. El crecimiento de la producción eléctrica con biomasa se conseguirá mediante la generación distribuida a través de pequeñas cogeneraciones y centrales eléctricas en el entorno de los 15 MW, para lo que se establecen nuevos programas de financiación y mejoras en el sistema de retribución de la energía eléctrica renovable (especialmente para instalaciones con menos de 2 MW). El hecho de que exista este potencial energético tan importante, que pueda entrar en competitividad en los próximos 10-15 años, confirma la conveniencia de mantener la apuesta de España por el desarrollo de las energías renovables iniciada hace ya 30 años.

En Andalucía es a partir de la aprobación del Real Decreto 661/2007 (BOE 126 de 26/05/2007), que promueve el desarrollo de nuevos proyectos de producción de energía a partir de la biomasa así como la creación de nuevas empresas especializadas, cuando se produce un incremento significativo en la producción del sector. Para año 2010 se marcó como objetivo distintos porcentajes de abastecimiento mediante la utilización de energías renovables, llegando a ser del 15% en el Plan Energético de Andalucía, aunque considerada la mezcla de Producción en el Sistema Eléctrico español en el año 2008, el conjunto de la Energía Renovable (solo para la Producción de Electricidad) era ya del 20,7%. De nuevo hay que indicar que recientes desarrollos legislativos están introduciendo un amplio grado de incertidumbre en el Sector y una involución cierta en el “Sector general” de las energías renovables que está afectando principalmente al sector de la energía fotovoltaica.

En el terreno de las energías renovables el mayor porcentaje de generación se refiere a la utilización energética de la biomasa. El consumo primario renovable en Andalucía ha aumentado un 24% en el año 2012 respecto al año anterior y la biomasa aporta el 50% del total renovable por delante de la energía termosolar y energía eólica. De hecho, en 2012, el 98,2% de la energía producida en Andalucía es de origen renovable y la sitúa con un 17% de autoabastecimiento energético.

En términos de energía final, Andalucía ocupa la primera posición nacional en consumo de biomasa para generación de energía térmica.

Ya en el año 2010, Andalucía era la región española con una mayor potencia eléctrica generada por el aprovechamiento de la biomasa, con 17 plantas y 189 megavatios (MW). Aportaba el 51% del total de la energía generada en el país a partir de la biomasa, lo que equivale al consumo anual de electricidad anual de 286.950 viviendas. Andalucía es, por tanto, la Comunidad Autónoma que registra mayor consumo de biomasa dentro del conjunto nacional y una de las que posee mayor potencial de producción de este recurso. De hecho, en la planificación energética española vigente hasta 2010 (PER 2005-2010), Andalucía figura como una de las zonas prioritarias de actuación para el aprovechamiento de biomasa.

Aunque, se discute la conveniencia de los cultivos o plantaciones con fines energéticos, por la competencia que hipotéticamente ejercerían con la producción de alimentos, para los cultivos de plantas dedicadas a fines energéticos se busca el tipo de cultivo que mejor se adapte a las características del suelo y a las condiciones del lugar, intentando obtener la mayor rentabilidad económica y energética. En este sentido, la Junta de Andalucía creó el Plan de Acción de la Producción y Uso de la Biomasa Agraria y Forestal en Andalucía 2009/2013 como parte del Programa de Mitigación del Plan Andaluz de Acción por el Clima (PAAC) 2007-2012. En estos, mediante estudios técnicos, evalúan el potencial andaluz de producción de biomasa y promueven el aprovechamiento energético de ésta, así como acciones de difusión del conocimiento generado.

Entre los objetivos establecidos en el PASENER en el año 2013 para la biomasa según las distintas categorías, y sus equivalentes transformados a ktep en el caso de los objetivos eléctricos implican una producción de biomasa de 764,4 ktep para generación eléctrica, 262,3 ktep para co-combustión y 649,0 ktep para uso térmico directo.

La utilización de especies vegetales forestales de alta capacidad de producción de biomasa y de biomasa lignocelulósica residual agroalimentaria contribuye a paliar un problema adicional cual es el gran desequilibrio que existe en la Unión Europea entre la oferta y la demanda en el sector agrícola, con la aparición de excedentes alimentarios. La solución consiste en conseguir productos de muy alta calidad que los haga competitivos y

dirigir la agricultura hacia utilidades no alimentarias (energía, pasta celulósica, papel, productos químicos, tableros, tejidos, etc.) (Fernández, 1996; Alfaro et al., 2009). Este sector no deja de incrementar su consumo de biomasa lignocelulósica para la producción de pasta celulósica y papel (ASPAPPEL, 2011).

Por otro lado, en factores como el mayor rendimiento en biomasa, la puesta en valor de terrenos agrícolas marginales, la regeneración de suelos degradados, los efectos relacionados con la contestación social asociada a la introducción de monocultivos en determinadas áreas forestales o el estudio de materiales lignocelulósicos con las mejores aptitudes hacia la obtención de energía, pasta celulósica y otros productos químicos (García et al., 2008, Alfaro et al., 2010; Caparrós et al., 2007, Feria et al., 2013). En la tabla I.2. se observa una distribución del potencial de la biomasa lignocelulósica.

Tabla I.2: Distribución del potencial de Biomasa lignocelulósica en base a cultivos energéticos en España.

PROCEDENCIA		BIOMASA POTENCIAL (t/año)	OBJETIVO PER 2020 (aumento de... t/año)
Masas forestales existentes	Restos de aprovechamiento madereros	2.984.243	9.639.176
	Aprovechamiento del árbol completo	15.731.116	
Restos agrícolas	Herbáceas	14.434.566	5.908.116
	Leñosos	16.118.220	
Masas herbáceas susceptibles de implantación en terreno agrícola		17.737.868	2.518.563
Masas leñosas susceptibles de implantación en terreno agrícola		6.898.661	
Masas herbáceas susceptibles de implantación en terreno forestal		15.072.320	
TOTAL BIOMASA POTENCIAL EN ESPAÑA		88.677.193	18.065.883

I.4. Procesos de Fraccionamiento para la Utilización de la Biomasa Lignocelulósica

Además de los aspectos relacionados con la producción de energía eléctrica y/o térmica a partir de la biomasa lignocelulósica, los procesos de Biorrefinería llevan implícito el fraccionamiento integral de la biomasa en sus componentes estructurales. Es difícil la separación de los principales componentes de la biomasa sin degradar su estructura química. Dada la complejidad en composición y enlaces químicos y físicos no es posible la separación mediante tecnologías convencionales (Nimz y Casten, 1986). La resistencia de la matriz lignocelulósica a su degradación es una de las principales barreras económicas para el desarrollo de la “biorrefinería lignocelulósica” (Zhang et al., 2007). La investigación en este campo es muy amplia y diversa y se genera con rapidez, pero suele centrarse en aspectos particulares, aunque diversos autores postulan esquemas más o menos complejos para fraccionamientos por etapas de distintos tipos de biomasa (Clark, 2007; Koutinas et al., 2007). Ya en 1984, Rijkens realizó una recopilación de estos métodos que, atendiendo a la principal fracción del material que se degrada, distingue entre métodos de deslignificación (solubilizan lignina) y métodos de hidrólisis (solubilizan polisacáridos).

Hay pues que plantear cuales y como han de ser las etapas de fraccionamiento integral y que productos han de buscarse. Las estrategias más proyección orbitan alrededor de la obtención de etanol a partir de productos de hidrólisis susceptible de uso como combustible para vehículos de transporte (Hamelinck y Faaij, 2006). Pero además, económicamente, sería preciso el aprovechamiento de las distintas fracciones poliméricas (lignina, hemicelulosas, celulosas y compuestos valorizables). Actualmente, la identificación de las mejores etapas de fraccionamiento del material lignocelulósico constituye uno de los campos de trabajo más interesantes de investigación y esfuerzos de desarrollo científico (Mosier et al., 2005) en un marco general de evaluación de los mejores materiales lignocelulósicos para su conversión y el contraste entre plataformas bioquímicas y termoquímicas de conversión (Duarte et al., 2007; Wright y Brown, 2007).

La revisión de antecedentes que sigue es necesariamente sesgada y trata de centrarse únicamente en los aspectos más relevantes respecto a las tecnologías alternativas de Biorrefinería, más allá de las tecnologías de hidrólisis y de deslignificación alcalina u

organosolv que quizá podrían ya a empezar a tildarse de convencionales o tradicionales, aunque realmente siguen suponiendo un amplio campo de investigación científica en la actualidad.

Aunando las ideas de que los procesos han de ser lo suficientemente poco rigurosos para asegurar la máxima integridad de las moléculas, a la vez que el rendimiento de extracción sea aceptable (Jin et al., 2009), una posibilidad es extraer y valorizar lo más selectivamente posible la fracción más lábil, la hemicelulosa (Lima et al., 2003; Hartman et al., 2006).

Para la extracción selectiva de las hemicelulosas, se han ensayado diversos procedimientos mediante la adición de agentes químicos como álcali o peróxido de hidrógeno a relativamente bajas temperaturas (Brienzo et al., 2009; Sun et al., 2004 ; Lee et al., 2008; Xu et al., 2006). Los tratamientos alcalinos pueden considerarse unos procesos prometedores para la utilización completa del material lignocelulósico sin impacto negativo en el entorno medioambiental (Feng et al., 2009). En esta Tesis Doctoral se ha pretendido estudiar la aplicación de tratamientos alcalinos a bajas temperaturas (en el entorno de 40 °C) sobre materias primas forestales y biomasa de origen residual agroalimentarios, como una de las vías de fraccionamiento, tanto de materias primas como de corrientes del fraccionamiento. Las hemicelulosas solubilizadas tienen aplicaciones como aditivos alimentarios y polímeros. Los xilanos, a escala industrial se convierten a xilosa, xilitol (Feng et al., 2009) y furfural, objetivo en este Proyecto de Tesis Doctoral utilizando dos etapas consecutivas de hidrólisis (Riansangawond et al., 2011; Amiri et al., 2010). Se ha demostrado que la adición de hemicelulosas como aditivo a la pasta celulósica puede mejorar diversas propiedades mecánicas del papel y aspectos en su proceso de fabricación (Lima et al., 2003; Saake et al., 2005).

Sistematizando las posibilidades de tratamientos de hidrólisis con las hemicelulosas como objetivo, podríamos citar (Jun-Li Ren, 2010; Carvalherio et al., 2008; Piratelo, 2010):

- Extracción con ácido diluido: con temperaturas de operación entre 140 °C a 200 °C, y rendimientos de hasta un 90% de recuperación de hemicelulosas. El reactivo generalmente utilizado es el ácido sulfurico, aunque aparecen también descritos

con HCl o ácido acético (Shatalov et al., 2012). Son procesos que están cobrando interés en el ámbito del sector de la pasta celulósica para mejorar el proceso de deslignificación subsiguiente y por la valorización de las fases líquidas (Li et al., 2010) aunque se encuentran desventajas asociadas a la corrosión, la degradación en monómeros y la formación de furfural que limitan algunas aplicaciones, fundamentalmente tratamientos enzimáticos posteriores (Teramoto et al., 2008). En esta Tesis Doctoral se contempla su interés como etapas dobles o consecutivas de hidrólisis o de otros procesos de fraccionamiento.

- Extracción alcalina: Ya mencionadas. Operan bajo condiciones moderadas de temperatura y presión. Sus principales desventajas se asocian a la recuperación de productos (Buranov y Mazza, 2010).
- Combinaciones de tratamientos químicos y mecánicos (extrusión o ultrasonidos) y tratamientos con microondas (Buranov y Mazza, 2010). Se han descrito elevados rendimientos de hemicelulosa a bajas temperaturas y cortos tiempos de extracción.
- Explosión por vapor. Se consigue la desintegración de la lignina de la pared celular y una solubilización de la hemicelulosa despolimerizada parcialmente. Es un método de fraccionamiento del material lignocelulósico, que adicionalmente facilita el acceso enzimático para una hidrólisis posterior.
- Tratamientos hidrolíticos con agua en amplio rango de variación de tiempo y temperatura han sido recientemente revisados por Liu (2010) y otros tratamientos térmicos como la irradiación por microondas y separación con membranas (microfiltración y ultrafiltración) en fases líquidas de procesos previos de extracción, por Palm et al., 2003).
- Extracción en frío de hemicelulosas. Combina tratamientos, generalmente alcalinos, con operación a bajas temperaturas. Se encuentran referencias, fundamentalmente en materiales como paja de cereales, paja de arroz y bagazo de caña de azúcar. Con o sin pretratamientos de secado o desparafinado con mezclas tolueno-etanol. Concentraciones de álcali en torno a 0,5 - 2 M o de ácidos con pH entre 5 y 6. Tiempos de operación entre 2.5 y 35 horas y temperaturas de operación entre 35 °C y 55 °C. Algunos autores, proponen combinaciones de tratamientos alcalinos con peróxido entre 0,5 y 5% y/o la aplicación de ultrasonidos (Villa-Vélez et al., 2015 ; Denise et al., 2008; Xu, 2006; Sun et al., 2000a, 2000b, 2002, 2004; Hromádková y Ebringerová, 2008; Brienzo et al., 2009).

Recientemente, la aplicación de ultrasonidos en procesos de extracción de hemicelulosas ha encontrado una atención creciente con distintas aplicaciones tecnológicas y productos farmacéuticos, biopolímeros, hidrogeles, derivados éster alquílicos, termoplásticos, xilitol y furfural (Hromádková y Ebringerová, 2008; Sun et al., 2004; Buranov y Mazza, 2010).

La precipitación de la hemicelulosa ya fraccionada es posible por la adición de solventes orgánicos miscibles en soluciones acuosas. Uno de los principales métodos de recuperación y purificación es mediante el etanol, pero se pueden aplicar sustancias como el metanol, acetona y otros solventes. Sin embargo al utilizar alguno de estos solventes una parte de las hemicelulosas pueden permanecer en solución y usualmente no se pueden recuperar. Para la separación puede aplicarse la precipitación con 3-4 volúmenes de etanol a temperatura ambiente y hasta 24 horas o también centrifugación y concentración a presión reducida. La purificación posterior está descrita con lavados con etanol o secados en estufa o con aire seco (Denise y Ruzene, 2008; Xu, 2006; Sun et al., 2000a, 2002; Hromádková y Ebringerová, 2008; Brienzo et al., 2009).

Puede lanzarse la hipótesis de que una biorrefinería que se centra en la conversión de biomasa en pentosanos y furfural, como un precursor de los combustibles líquidos, se presenta cómo una alternativa más eficiente a la del concepto de base de etanol.

De forma muy resumida y como antecedente de lo que desarrollamos en el apartado I.6 de la presente Tesis, el furfural se utiliza ampliamente como un disolvente en la refinera de petróleo, para la purificación de los aceites lubricantes, plásticos y resinas, para la fabricación de resinas de furano, para la fabricación de nylon 6 y nylon 66, productos farmacéuticos, fungicidas y conservantes, insecticidas, herbicidas, precursores de polímeros, alcohol furfurílico y muchos otros (Zeitsch, 2000; Marcotullio y De Jong, 2011). El furfural y sus derivados se pueden fabricar mediante hidrólisis ácida a partir de diversas materias primas que contienen celulosa como maderas, residuos de papel, residuos agrícolas como el bagazo, médula de bagazo, paja de arroz, paja de trigo, yute, etc. (Ray et al., 2011). En este sentido, la importancia del furfural y sus derivados se ha incrementado debido a sus aplicaciones muy amplias y esto ha hecho que sea imprescindible para la búsqueda de materia prima barata, renovable y siempre disponible para la producción de furfural (Wankasi et al., 2011). El furfural es hoy en día el único material de partida para la producción de casi todos los compuestos de furano (De Jong y

Marcotullio, 2010). Por otra parte, el furfural se ha identificado como uno de los principales productos químicos "verdes" que se producen en la biorefinería, su volumen de producción anual es de más de 200.000 t (Kottke, 2006). La capacidad de producir furfural mediante la hidrólisis de las hemicelulosas, a partir de los pentosanos de materiales leñosos es bien conocida (Klemola, 1976). Esto puede ocurrir sin el uso de ácidos debido a la liberación de ácido acético a partir de los grupos acetilo de las hemicelulosas de muchas maderas. Sin embargo, la producción industrial de furfural requiere un contenido mínimo de 15-20% de pentosanos y sólo alrededor de un tercio de los pentosanos en las materias primas se puede convertir en furfural (Zerber y Baker, 1997; Yahyazadeh, 2011).

Además, el furfural en sí también puede degradar a una serie de productos de descomposición. La obtención de furfural actual procedente a partir de residuos agrícolas como fuente de hemicelulosa o de pentosano se realiza por hidrólisis catalizada por ácido (Sproull et al., 1985; Wankasi et al., 2011; Rong et al., 2012) y presión de vapor (Lee et al., 2008a). La porción de hidratos de carbono no glucosilicos de la biomasa lignocelulósica es mucho más sensible a la hidrólisis ácida que la porción de glucosa (Dutta et al., 2012). El Alcohol furfurílico es un derivado del furfural, utilizado principalmente en la producción de resinas de furano para aglutinantes de arenas de fundición y es el principal mercado de furfural. También se utiliza ampliamente en la industria como un disolvente del proceso de refinado en la fabricación de caucho sintético (Tin, 2005). Además, los precursores de combustible con 10-14 átomos de carbono pueden ser fácilmente obtenidos a pesar de auto-acoplamiento directo de furfural aldehído, 5-methyfurfural o aldehídos aromáticos. Después de la deshidratación / hidrogenación, alcanos lineales o ramificados con 8-14 átomos de carbono en los combustibles diesel variaron sus rendimientos de moderados a altos (Huang et al., 2012). El diesel obtenido puede ser mezclado en cualquier proporción con el diesel comercial, y tiene un número de cetano elevado y buenas propiedades de flujo (Corma et al., 2011).

Respecto a las fracciones sólidas del fraccionamiento, en los esquemas de Biorrefinería se vienen planteando 3 vías de aprovechamiento. El fraccionamiento secuencial con algún tipo de hidrólisis o deslignificación, utilizarlas como producto celulósico (pasta para papel, celulosa microcristalina, posthidrólisis para fermentación y obtención de etanol...) y la obtención de energía. Cuando se desea generar energía, puede

utilizarse la combustión, la gasificación y la pirólisis. Algunos autores proponen que estos últimos procesos termoquímicos son los más aconsejables para transformar la biomasa en energía aprovechable (Demirbas, 2009; Basu, 2010; Sancho, 2010), aunque también se propone este aprovechamiento tras etapas de fraccionamiento previo con valorización de las corrientes líquidas del fraccionamiento o biorrefinería (Feria et al., 2009; Feria et al., 2011).

Por otra parte, la situación por la que actualmente atraviesa la industria de pulpa y papel a nivel mundial es difícil. Las legislaciones en materia ambiental son cada vez más severas, y la industria está obligada a hacer eficientes sus procesos, utilizando materias primas alternativas con las que cuenta el país, para optimizar el aprovechamiento y la protección de los recursos naturales, y ser más competitiva en el mercado internacional. Encontrar una solución que minimice la agresividad de los residuales que se generan en el proceso de producción de papel, ha sido siempre una prioridad de los ingenieros de estas fábricas. En el marco de la gestión ambiental se han desarrollado diferentes conceptos entre ellos el concepto de “Tecnología Limpia”. La “Tecnología Limpia”, presenta como objetivo la tecnología del proceso más eficiente y más limpia, su objeto está fijado en procesos industriales, focalizando sobre la eficiencia de los procesos y la minimización de residuos en origen (Moldes et al., 2008). El concepto de Producción más Limpia se difundió a nivel mundial debido a los esfuerzos del Programa de Producción más Limpia del PNUMA, establecido en 1989. El PNUMA define la producción más limpia de la siguiente manera: "Producción más limpia" es la aplicación de una estrategia ambiental preventiva e integrada aplicada a los procesos productivos, productos y servicios. Incluye un uso más eficiente de los recursos naturales y por ende minimiza los desechos y la contaminación así como el riesgo a la salud humana y a la seguridad. Ataca los problemas en la fuente en lugar de hacerlo al final del proceso productivo; en otras palabras evita la aproximación al “final del tubo” (Elegir et al., 2000).

La idea fundamental detrás del concepto de producción más limpia es prevenir la contaminación, como una manera de mitigar los impactos ambientales de los procesos productivos, productos y servicios, mejorando no solo los aspectos ambientales de las compañías sino también su competitividad (Moldes et al., 2008). En este sentido, la industria de la celulosa y del papel ha experimentado cambios drásticos en las últimas décadas que, en buena medida, se han dirigido a conseguir una producción sostenible que

conservar el medioambiente. En esta situación la biotecnología se ha presentado como una posible solución e investigadores de todo el mundo han buscado la forma de transferir a la industria del papel los procesos de degradación de la madera que se encuentran en la naturaleza. Producción de pastas (biopasteado), blanqueo de pulpa kraft (bioblanqueo), eliminación del pitch y de stickies, y valorización de la fracción de hemicelulosas han sido algunas de las aplicaciones que mayor interés han recibido. Así en el caso de la producción de pastas la idea de degradar selectivamente la lignina ha despertado el interés de los que buscan un pasteo por medios biológicos (Knutson y Ragauskas, 2004). Un hándicap importante es la naturaleza cristalina de la celulosa y en el hecho de encontrarse “recalcitrantemente” embebida en una matriz de lignina (Alvira et al., 2010).

El biopasteado se puede definir como la operación de obtención de pasta mediante procedimientos que incluyan tratamientos biológicos. Su justificación es la sustitución de parte de los reactivos químicos o de la energía mecánica por la acción de microorganismos (hongos) o enzimas con capacidad para degradar la lignina y conseguir así la mejora medioambiental del procedimiento de pasteado, debido a un menor gasto de energía y reactivos en el proceso de pasteado (Knutson y Ragauskas, 2004; Villar, 2008). La biodegradación de la celulosa y hemicelulosa puede ser llevada a cabo por un gran número de microorganismos, mientras que hay pocos capaces de degradar la lignina. Los hongos, principalmente los de podredumbre blanca (saprótrofos), son los organismos lignolíticos por excelencia, al llevar a cabo la mayor parte de los procesos de biodegradación de la lignina en la naturaleza (Kirk, 1986, 1987; Farrell, 1998; Higuchi, 1990; Lewandowsky et al., 2017). Algunas bacterias de los géneros *Pseudomonas* y *Xhantomonas* (Buswell y Odier, 1987; Vicuña, 1988) también son capaces de oxidarla parcialmente y producir cierta degradación. No obstante, las bacterias más estudiadas en relación con la degradación de la lignina han sido los actinomicetos, y entre ellos el género *Streptomyces* (Broda et al., 1995; Kirby, 2006).

Este uso de microorganismos o principalmente, de enzimas se justifica porque existe un creciente interés en nuevos procesos para la desestructuración de la madera dentro del marco de la biorrefinería para obtener fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina, preservando su integridad en la medida de lo posible (Huijgen et al., 2012; López et al., 2014).

En los esquemas de biorrefinería orientados a la producción de etanol o de otros productos químicos, los tratamientos enzimáticos o fúngicos se suelen emplear dentro de secuencias que utilizan también calor y tratamientos ácidos y alcalinos (Alvira et al., 2010) y se proponen como alternativas de baja energía en esquemas de biorrefinería para la producción de azúcares fermentables a etanol (Rasmussen et al., 2010; Giles et al., 2014). La separación de la lignina es un paso obligado en los procesos de biorrefinería, pero el uso directo de enzimas lignolíticas (lacasas, manganeso peroxidasas y lignina peroxidasa), es difícil porque la lignina actúa como una barrera protectora que une la celulosa con las hemicelulosas y no deja penetrar ninguna solución que incluya las enzimas (Dashtban et al., 2011; Tian et al., 2012).

En un primer planteamiento, de utilización directa de hongos que crecen sobre la madera y otros materiales lignocelulósicos, causando su degradación, se suelen agrupar en tres categorías según el ataque que hacen sobre el sustrato:

- **Hongos de podredumbre blanda:** término introducido por Savory en 1954. La pudrición blanda la causan, generalmente, los hongos descomponedores de la familia de los ascomicetos, aunque algunos basidiomicetos pueden causar una pudrición similar a la pudrición blanda. Los hongos causantes de pudrición blanda usan un tipo de ataque similar al utilizado por los causantes de pudrición marrón; se degrada preferentemente la celulosa. Los hongos de pudrición blanda atacan la celulosa de las paredes celulares y forman a menudo cavidades microscópicas en la pared secundaria celular (Schwarze et al., 2000).
- **Hongos de podredumbre parda:** Estos hongos se caracterizan por alterar la relación entre la lignina y los polisacáridos de manera que, sin degradar la lignina, producen la hidrólisis de los polisacáridos (Kirk y Farrell, 1987).
- **Hongos de podredumbre blanca:** Estos hongos incluyen varios cientos de especies de basidiomicetos (aproximadamente un 30% de este grupo) y unos pocos ascomicetos (Buswell y Odier, 1987; Kirk, 1987; Hatakka, 1994). La denominación de estos hongos como de podredumbre blanca se debe a que, al degradar preferentemente la lignina de las plantas leñosas (tanto coníferas como frondosas), provocan la formación de un residuo de color blanco debido a la acumulación de celulosa y hemicelulosas. En los hongos de podredumbre blanca, la degradación de la lignina ocurre a través de oxidaciones que conducen a su

progresiva despolimerización, liberando compuestos de bajo peso molecular, que en algunos casos son metabolizados hasta producir CO₂ y agua (Reid y Seifert, 1982; Chen y Chang, 1985; Higuchi, 1990; Kirk y Farrell, 1987).

Sin embargo, más interés que la aplicación directa de hongos y que es subsiguiente a los temas de investigación que se han abordado en esta Tesis doctoral sería el estudio de las posibilidades de utilizar tratamientos enzimáticos con oxidoreductasas (lacasas con el sistema lacasa-mediador) sobre el material sólido (más o menos desestructurado) proveniente de las etapas de autohidrólisis o hidrólisis más o menos complejas o tras la deslignificación, y también sobre la materia prima original (biopasteado) (Windsten and Kandelbauer, 2008). Se justificaría por la sustitución de parte de los reactivos químicos o de la energía mecánica por la acción de microorganismos (hongos) o enzimas con capacidad para degradar la lignina y conseguir así la mejora medioambiental del procedimiento de pasteado (Singh et al., 2010).

En las últimas décadas se ha desarrollado mucho la tecnología para producción de enzimas a partir de diversos microorganismos y han ido adquiriendo precios asequibles.

Las enzimas que juegan un papel clave en la degradación de la lignina son las peroxidasas (lignina- peroxidasa (LiP), manganeso-peroxidasa (MnP)) y oxidasas como las lacasas (Lac). Con posterioridad se ha descrito una nueva peroxidasa denominada peroxidasa versátil o híbrida que aúna características de lignina peroxidasa y de manganeso peroxidasa (Mester y Field, 1998). Todas estas enzimas se caracterizan por su baja especificidad de sustrato y por tener generalmente una actuación extracelular. Las lacasas, enzimas de tipo fenol-oxidasa, usan el oxígeno molecular como sustrato y lo reducen hasta agua. La LiP y la MnP emplean el peróxido de hidrógeno como aceptor final de electrones (Martín -Sampedro et al., 2011). Estas enzimas proceden de hongos lignolíticos, como por ejemplo los hongos de pudrición blanca (*Ceriporiopsis subvermispota*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Coriolus versicolor*, *f. antarcticus*...etc). Se han desarrollado xilanasas, peroxidasas y lacasas para el blanqueo de pastas celulósicas (Morozova et al., 2007; Moldes y Vidal, 2008), amilasas y xilanasas para el destintado (Wesenberg et al., 2003) y lacasas y peroxidasas para eliminar el color de fibras recicladas (Pricelius et al., 2006).

Las lacasas son enzimas que catalizan la oxidación de una gran cantidad de substratos fenólicos, gran parte de la lignina esta formada por compuestos no fenólicos que la lacasa por si sola no puede modificar. Además, se postula el uso de sistemas lacasa/mediador como los que se han ensayado en procesos de bioblanqueo de pastas celulósicas (Martín-Sampedro et al., 2011 y también por miembros del Equipo de Investigación: Martín-Sampedro et al., 2012, 2015, Garcia-Fuentevilla et al., 2015). En la figura I.5 se aprecia un mecanismo de oxidación de la lignina por lacasas según Kunamneni et al. (2007) y Martinez et al.(2005).

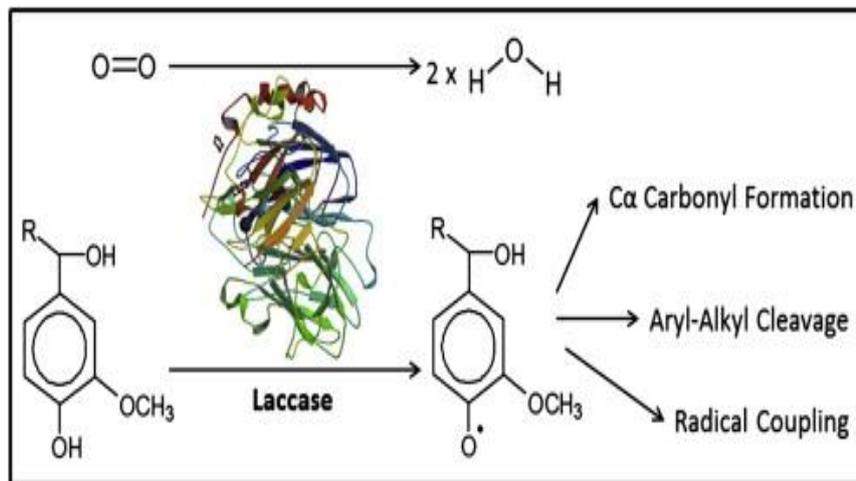


Figura I.5: Oxidación de subunidades fenólicas de lignina mediante lacasa. (Kunamneni et al., 2007, Martinez et al., 2005).

Con el sistema lacasa-mediador, la enzima puede ampliar su acción, incluyendo los compuestos no fenólicos. Los mediadores son compuestos orgánicos de bajo peso molecular que pueden ser fácilmente oxidados por el enzima que a su vez oxidan otras sustancias con potencial redox mayor antes de volver a su estado original. Las lacasas tienen un gran potencial biotecnológico debido a su capacidad para oxidar una amplia gama de sustratos que se emplean en varios sectores industriales. Su capacidad para degradar compuestos fenólicos, las hace apropiadas para la decoloración de tintes o la degradación de xenobióticos en el tratamiento de aguas residuales. En este campo, las lacasas se han empleado para el diseño de biosensores, la detección de fenoles en aguas residuales o en aplicaciones de la industria alimentaria y el desarrollo de células de biocombustible. Las lacasas también se han utilizado en la industria de pulpa y papel para el blanqueo, la deslignificación y para la producción de productos de papel nuevos. (Canas y Camarero, 2010).

La ventaja de los mediadores, es que además de actuar como lanzadera de electrones entre la enzima y el sustrato, puede seguir vías de oxidación diferentes a las enzimáticas, mejorando la eficiencia del proceso (Moldes y Vidal, 2008; Arjona, 2008). En la figura 1.6 se representa, según algunos autores, un modelo de actuación de la enzima lacasa procedente del hongo *Trametes versicolor* (Baldrian, 2006). En dicha figura se observa el mecanismo de donación de electrones que se propone para la lacasa. La lacasa posee capacidad para oxidar un gran número de compuestos por su baja especificidad de sustrato. Baldrian (2006) recoge más de 80 sustratos para las diferentes lacasas fúngicas estudiadas. En este esquema de la figura 1.6. se observa el mecanismo de actuación de la lacasa (Figura modificada por (Baldrian, 2006)). Algunos mediadores sintéticos como ABTS, HBT o ácido vilurico muestran buenos resultados en deslignificación, pero estos mediadores tienen un precio elevado y propiedades tóxicas, y por otra parte la enzima se desnaturaliza por la formación de radicales activos. El uso de compuestos naturales como mediadores (siringaldehído (SyAl), acetosiringona, ácido cafeico, ácido p-hidroxibenzoico...etc) puede presentar ventajas desde el punto de vista medioambiental y económico obteniéndose sistemas lacasa-mediador más baratos, eficientes y medioambientalmente más favorables (Pricelius et al., 2006). El estudio de los tratamientos enzimáticos con oxidoreductasas (lacasas o sistemas lacasa-mediador, MnP...) sobre el material sólido proveniente de las etapas previas de fraccionamiento se justifica por la sustitución de parte de los reactivos químicos o de la energía mecánica por la acción de microorganismos (hongos) o enzimas (peroxidasas y oxidasas como la lacasa) (García Gómez, 2003; Widsten and Kanderbauer, 2008; Moldes et al., 2008

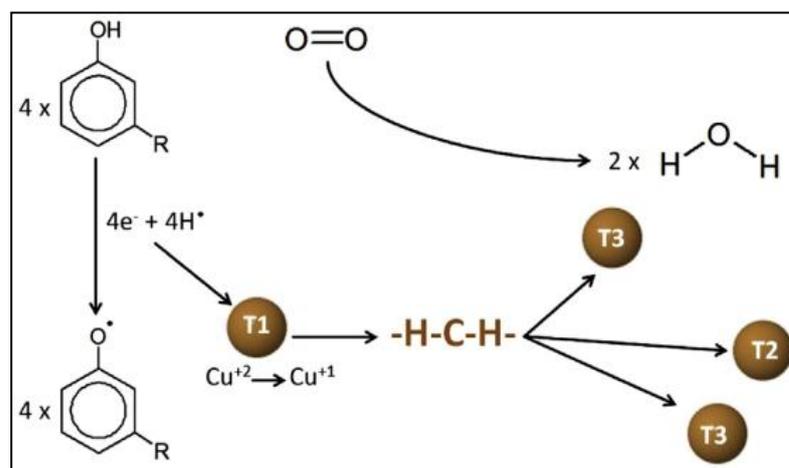


Figura I.6: En el esquema, se representa el proceso de actuación de la lacasa. Los átomos de cobre están representados en marrón (lacasa-2 de *Trametes versicolor*).

Por último, dentro de este epígrafe de sistemas de fraccionamiento indicaríamos algunos aspectos de la utilización directa de fracciones por combustión o de la obtención de biocombustible. Respecto a los sistemas de combustión de biomasa son bien conocidos y se trata de una tecnología muy probada, lo que hace que sea quizá la alternativa más viable técnica y económicamente dentro de este marco amplio de la biorrefinería. Con la idea “diana” de obtención de biocombustibles para automoción, se propone la utilización de biomasa no alimentaria (Romaní et al., 2010) o de las fracciones sólidas de procesos de fraccionamiento o biorrefinería de biomasa forestal de alta producción (Feria et al., 2009; 2011). Estos procesos responderían al concepto industrial de biocombustibles de “segunda generación” (biometanol o hidrógeno), apoyándose en tratamientos térmicos como la pirólisis y la gasificación. Ofrecen ventajas, respecto a la combustión, tanto en aspectos medioambientales como en cuestiones relacionadas con la flexibilidad del proyecto industrial, consiguiendo una reducción de la emisión de contaminantes y permitiendo su integración en instalaciones diversas (Basu, 2010; Damartzis y Zabaniotou, 2011). Son procesos en los que los productos obtenidos en la gasificación y la pirólisis dependen de las condiciones de operación y del agente gasificante utilizado (Beenackers y Van Swaaij, 1984; Setinc y Levec, 1999; Jun et al., 2004; Erlich, 2006).

En aprovechamiento termoquímico de las fracciones del proceso de biorrefinería, ha de tener en cuenta variables de proceso como:

- **Temperatura y velocidad de calentamiento.** A altas velocidades de calentamiento y alta temperatura final se produce mayoritariamente gas, mientras que a temperaturas finales y velocidades de calentamiento menores se producen mayoritariamente líquidos y sólidos (Kinoshita et al., 1994; Debdoubi et al., 2006; Di Blasi, 2008).
- **Tiempo de residencia.** Importante por el efecto de modificación en la distribución de productos obtenidos en el primer paso de la descomposición de la muestra (Hulet et al., 2005; Mohan et al., 2006).
- **Presión.** Su aumento desfavorece la formación de gas y aumenta las proporciones de sólidos (Knight, 2000; Cetin, 2005).
- **Tamaño de partícula.** A menor tamaño de la partícula degradada menor es la cantidad de fracción sólida obtenida, mientras que la producción de la fracción gaseosa aumenta. (Yang et al., 2005; Tinault et al., 2008).

- **Relación agente gaseoso/biomasa, factor de aire o de N₂.** Existe un valor óptimo de la relación agente gaseoso/biomasa para cada proceso, que depende básicamente de la composición de la biomasa (Altafini et al., 2003; Quaak et al., 1999).
- **Tipo de reactor.** Es preciso, para cada proceso en un reactor determinado, optimizar las variables independientes de operación con un proceso térmico eficiente y la cantidad y relación adecuadas de residuo producido (cenizas/alquitranes/char) y gases generados. En numerosos estudios se han empleado diferentes tipos de reactores (De Souza Santos, 2004; Yang et al., 2007, Corella et al., 2007) y su comparación resulta, en ocasiones, difícil. En la figura I.7. se muestra un proceso integrado de biorefinería utilizado por la industria según la compañía Dupont.

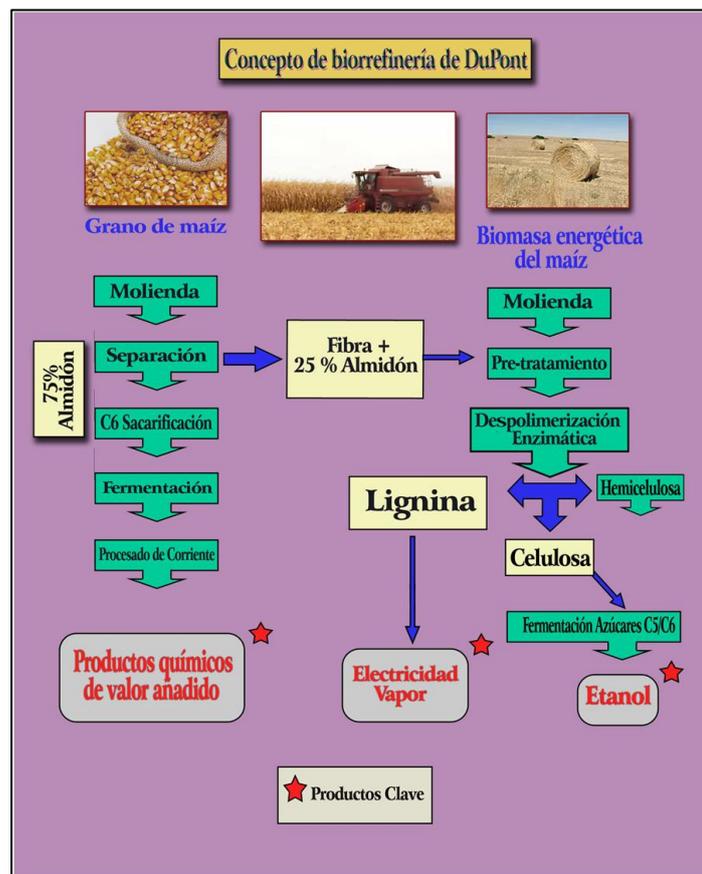


Figura I.7: Concepto biorefinería según Dupont.

I.5. Fraccionamiento de la Biomasa Lignocelulósica. Particularidades sobre la Lignina

La lignina es el segundo polímero orgánico más abundante en la superficie de la Tierra representando entre un 25 y un 33% en madera de coníferas y entre un 18 y un 34% en madera de frondosas (Aitken et al. 1998), y se caracteriza por ser una de las moléculas orgánicas más recalcitrantes al ataque químico. Este componente de la madera, que se concentra fundamentalmente en la lámina media y en la corteza de la planta, realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas, entre las que destacan su importante papel en el transporte interno de agua, nutrientes y metabolitos, el proporcionar rigidez a la pared celular y actuar como puente de unión entre las células de la madera, creando un material que es notablemente resistente a los impactos, compresiones y flexiones (Chabannes et al., 2001; Jones et al. 2004). Además, juega un papel importante en la defensa de la planta frente a patógenos y vectores (Sarkanen y Ludwig, 1971).

Desde el punto de vista estructural, se trata de un polímero aromático tridimensional a partir de la fenilalanina, a través de la ruta de los ácidos cinámicos (Higuchi, 1997; Boerjan et al., 2003). El tipo de unidades presentes en la lignina, así como los tipos de unión entre las mismas puede variar entre los distintos grupos de plantas. Incluso en un mismo árbol, la composición de la lignina puede variar dependiendo de la edad (Freudenberg y Lehmann, 1963), la parte del árbol (Bland, 1966), el tipo de células (Fergusy Goring, 1970, Hardell, et al., 1980a, 1980b) y del lugar de la pared celular o la lámina media donde se sintetice (Fergus y Goring, 1970; Fukushima. y Terashima, 1991; Christiernin et al., 2005). Aunque la variedad de uniones es amplia, se pueden diferenciar dos tipos: uniones de tipo éter y uniones de tipo carbono-carbono.

En los procesos industriales de fraccionamiento (por ejemplo deslignificación en la industria papelera) la fracción rica en lignina viene considerándose un residuo de poco valor comercial y que representa un importante problema ambiental para la industria papelera (sector “embrión” de los procesos de Biorrefinería al que hacemos referencia). Tradicionalmente se aprovecha energéticamente pero cada vez más se buscan nuevas aplicaciones como la fabricación de composites con propiedades físico-mecánicas iguales o superiores al polímero original. Estos usos alternativos apenas representa entre el 1 y el

2% de las aplicaciones como paneles, dispersantes, carbón activo, adhesivos, tableros, surfactantes, usos veterinarios (antidiarréicos y curas de la colibacilosis), usos médicos (cáncer de colon, enfermedades gástricas, enfermedades de la piel y antibióticos) (Nour-Eddine, 2006).

Las ligninas separadas en procesos a la sosa y organosolv son diferentes de los lignosulfonatos producidos en los procesos que utilizan azufre, que presentan bajos pesos moleculares y son insolubles en agua. La lignina obtenida en procesos a la sosa o organosolv, es única en el sentido de que está libre de azufre, lo que le proporciona ventajas sobre las ligninas kraft tradicionales en aplicaciones en las que la estabilidad térmica es un requisito y la volatilidad de las emisiones sulfurosas indeseables (Lora, 2002; Jiménez et al., 2006), por ejemplo, fabricación de materiales compuestos (López et al., 2011). La lignina residual después de procesos de hidrólisis ácida o autohidrólisis puede utilizarse como materia prima para la producción de fenol, benceno, tolueno, xileno y otros compuestos aromáticos mediante procesos de hidrocraqueo o relacionados. Está demostrado que la autohidrólisis acelera la deslignificación de los procesos alcalinos posteriores (Tortosa et al., 1995; Lora y Wayman, 1978; Zamudio et al., 2011; Kacik et al., 1998), aunque solo en un determinado rango de condiciones de operación. Si se utilizan tratamientos severos de autohidrólisis decrece la solubilidad posterior de la lignina probablemente por reacciones de repolimerización y formación de nuevos enlaces (Heitz et al., 1995; Dekke y Wallis, 1983).

De forma más general, en la actualidad la principal fuente comercial de la lignina es la industria de la pulpa y papel. El proceso al sulfito, que tradicionalmente solía ser la principal tecnología de fabricación de pasta, implicaba la reacción de un sulfito de metal y dióxido de azufre (Smook, 2002) y aunque estos procesos han sido masivamente sustituidos por el proceso kraft estos siguen usando Na_2S como reactivo aunque el producto químico de aporte suele ser el Na_2SO_4 .

Para los lignosulfonatos de los procesos kraft existen diversas aplicaciones comerciales de bajo valor que se utilizan por sus propiedades de superficie (reductores de viscosidad por ejemplo, en perforaciones de pozos petroleros que utilizan estos lodos de ligninas con predominio de lignosulfonatos (Detroit and Sanford, 1989; Kelly, 1983), aditivos para hormigón (Sestauber et al., 1988, Shperber et al., 2004), cómo ayuda a la granulación de productos destinados a alimentación animal (Winowski y Zajakowski,

1998), procesamiento de minerales metálicos (Clough, 1996), polvo de control (Buchholz y Quinn, 1994; Fiske, 1992), resinas de fenol-formaldehído (Raskin et al., 2002), etc.

Pero también se han descrito aplicaciones en la producción de una serie de productos de valor añadido como la vanillina (Gogotov, 2000), pesticidas (Lebo, S.E., 1996), dispersantes para carbón negro, (Goncharov et al., 2001), colorantes y pigmentos (Hale y Xu, 1997), placas de yeso (Northey, 2002), tratamientos de agua (Jones, 2004; Zhuang y Walsh 2003), inhibidores escalares en procesos de corrosión (Ouyang et al., 2006), limpiadores industriales (Jones, 2008), emulsionantes (Gundersen et al., 2001; Sjoblom et al., 2000), matrices para fertilizantes y micronutrientes (Docquier et al., 2007; Meier et al., 1993; Niemi et al.; 2005), conservantes alimentarios (Dumitrescu et al., 2002; Lin y Bushar 1991), expansores de baterías (Pavlov et al., 2000), quelantes específicos (Khabarov et al., 2001), ladrillos refractarios y cerámica (Pivinskii et al., 2006), agentes de retención en la fabricación de papel (Vaughan et al., 1998), etc.

La adición de polímeros naturales como agentes modificadores de betún o grasas puede conducir a propiedades de servicio mejoradas en un amplio rango de temperaturas en sus aplicaciones industriales (pavimentación de carreteras o lubricantes).

Por otra parte, su uso puede presentar algunas ventajas, ya que son polímeros biodegradables obtenidos a partir del polímero natural más abundante y, por otro lado, se puede proporcionar propiedades reológicas adecuadas dependiendo de varias propiedades moleculares. Algunos de los polímeros más utilizados tienen un alto costo en comparación con el betún o lubricante base líquida. Esto hace que el uso comercial de los productos modificados sólo es atractiva cuando la cantidad de polímero necesaria para mejorar de manera significativa el uso industrial es muy pequeña. Los lignosulfonatos son también una posible aplicación e innovadora incorporación en grasas lubricantes (Gallego-Calvo et al., 2015).

Ha habido una demanda creciente de productos verdes adecuados para ser utilizados como lubricantes con el fin de minimizar el daño contaminación que los productos a base de petróleo causan en el medio ambiente. Teniendo en cuenta que los componentes mayoritarios de grasas lubricantes se consideran materiales no biodegradables, hay una tendencia general para promover la sustitución de estos por recursos renovables. En

particular, el logro de los agentes espesantes con el medio ambiente es uno de los principales objetivos en este tipo de lubricantes (Wilson, B., 1998).

Derivados de la lignina pueden presentar algunas ventajas como lubricante espesantes de grasa ya que son polímeros biodegradables obtenidos a partir del polímero natural más abundante y, por otro lado, pueden proporcionar propiedades reológicas adecuadas dependiendo de varias propiedades moleculares (Sánchez et al., 2009, 2011) .

Núñez et al. (2011, 2012), exploró el uso de materiales lignocelulósicos de origen diferente como agentes bio-espesantes para formular dispersiones de tipo gel en los aceites vegetales. La modificación química de materiales de lignina surge como una poderosa metodología para mejorar la afinidad espesante de aceite en grasas y, por lo tanto, la estabilidad mecánica y reológica y propiedades tribológicas (fricción y el desgaste).

Algunos derivados sulfonato calcico de lignina o materiales lignocelulósicos funcionalizados-NCO (Gallego et al., 2013) puede resultar una alternativa eficiente y ecológica a los espesantes de grasa tradicionales. Además, los aceites pirolíticos de fracciones de lignina podrían ser una posibilidad interesante para la modificación de el betún de modificación para la pavimentación de carreteras (Zuguang Liu et al., 2013). Estas aplicaciones están poco exploradas en la bibliografía, aunque se algo más la de otros desechos de plástico, como los neumáticos fuera de uso que fueron estudiados por Yousefi et al. (2000).

Otra aplicación de la lignina es para obtener fibra de carbono. Es un material de ingeniería importante utilizado en la fabricación de materiales compuestos avanzados. La fibra de carbono es ligera y tiene alta resistencia, flexibilidad, y resistencia a la fatiga. Estas excelentes propiedades son el resultado de la orientación de una capa de grafito a lo largo del eje de la fibra durante el proceso de producción (Chung, 1994; Chung, 2012). Los materiales precursores utilizados para producir fibra de carbono son extremadamente importantes en la determinación de las propiedades finales y su clasificación. Derivados del petróleo o el carbón, y poliacrilonitrilo son los tipos más importantes de materiales precursores utiliza para producir fibra de carbono comercialmente en la actualidad.

Casi el 80% de fibra de carbono comercial se basa en el uso de poliacrilonitrilo. Sin embargo, la fibra de carbono producida a partir de poliacrilonitrilo es caro, y por lo tanto tiene una aplicación limitada a los materiales estructurales de alto rendimiento. Hay una necesidad de un material precursor de bajo costo y es por lo que la lignina es potencialmente un material precursor interesante para la producción de fibra de carbono. Ventajas de la lignina son que es de origen natural, fácilmente disponible, barato, y estructuralmente rico en grupos de propano fenilo que son altos en carbono. En principio, la lignina nativa (recuperada de procesos de extracción de hemicelulosa) y la de origen industrial o con lignosulfonatos se pueden utilizar para las fibras de carbono y nanotubos de carbono (Kubo, 1998; Uraki et al, 1995; Luo et al., 2011).

En el artículo de Qin (2012) fibras de carbono se prepararon a partir de lignina pirolítica aislada a partir de un bio-aceite comercial por hilatura térmica seguido de carbonización. En comparación con otras ligninas técnicas, una temperatura de hilado inferior se requiere para la lignina pirolítica. En otro estudio (Maradur, 2012), se ha desarrollado un proceso económicamente viable y tecnológicamente sólido para la producción de fibras de carbono de bajo coste, hecho de copolímero de lignina con acrilonitrilo. Sevastyanova (2012) estudió la adición de las arcillas a la lignina Alcell, lo cual provocaba una disminución de las temperaturas de extrusión y mejora las propiedades de extrusión, mejora de la capacidad de hilado de fibras de material compuesto de lignina / arcilla, que exhiben un aumento obvio en resistencia a la tracción con respecto a la lignina Organosolv originales. En este trabajo, nanocompuestos de base biológica y fibras compuestas se prepararon a partir de mezclas de lignina/arcilla orgánica organosolv por mezcla mecánica y la posterior fusión de intercalación.

También, la lignina mejora el rendimiento de los dispositivos de almacenamiento de energía. La lignina forma una capa fina sobre la superficie del polvo de grafito que evita la disminución de H sobretensión y no afecta a la condición del polvo de grafito. Por lo tanto, la lignina se puede utilizar para suprimir la generación de $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ durante y el tiempo de secado es más corto. En concreto, y el uso de la lignina residual está siendo investigada ,concretamente una familia de ocho lignosulfonatos (Borregaard LignoTech-Noruega), con el fin de determinar su eficacia como expansores en las placas negativas de las baterías de ácido-plomo.

Los lignosulfonatos son introducidos durante la preparación de la pasta que se añade a las placas negativas. Se ha encontrado que las ligninas tienen un fuerte efecto beneficioso como expansores en el rendimiento de las placas negativas y aumentan el ciclo de vida de las baterías. Los expansores con diferente composición química deben ser investigados para diferentes aplicaciones según el tipo de batería (Pavlova et al., 2000).

El esquema de la página siguiente la figura I.8, necesariamente simplificado, pretende ilustrar como la biorrefinería del material lignocelulósico es necesariamente un proceso complejo. Los dos bloques “PRETRATAMIENTO” y “TRATAMIENTO” responden a los procesos tradicionales de fraccionamiento y a los que se han venido comentando a lo largo de esta introducción.

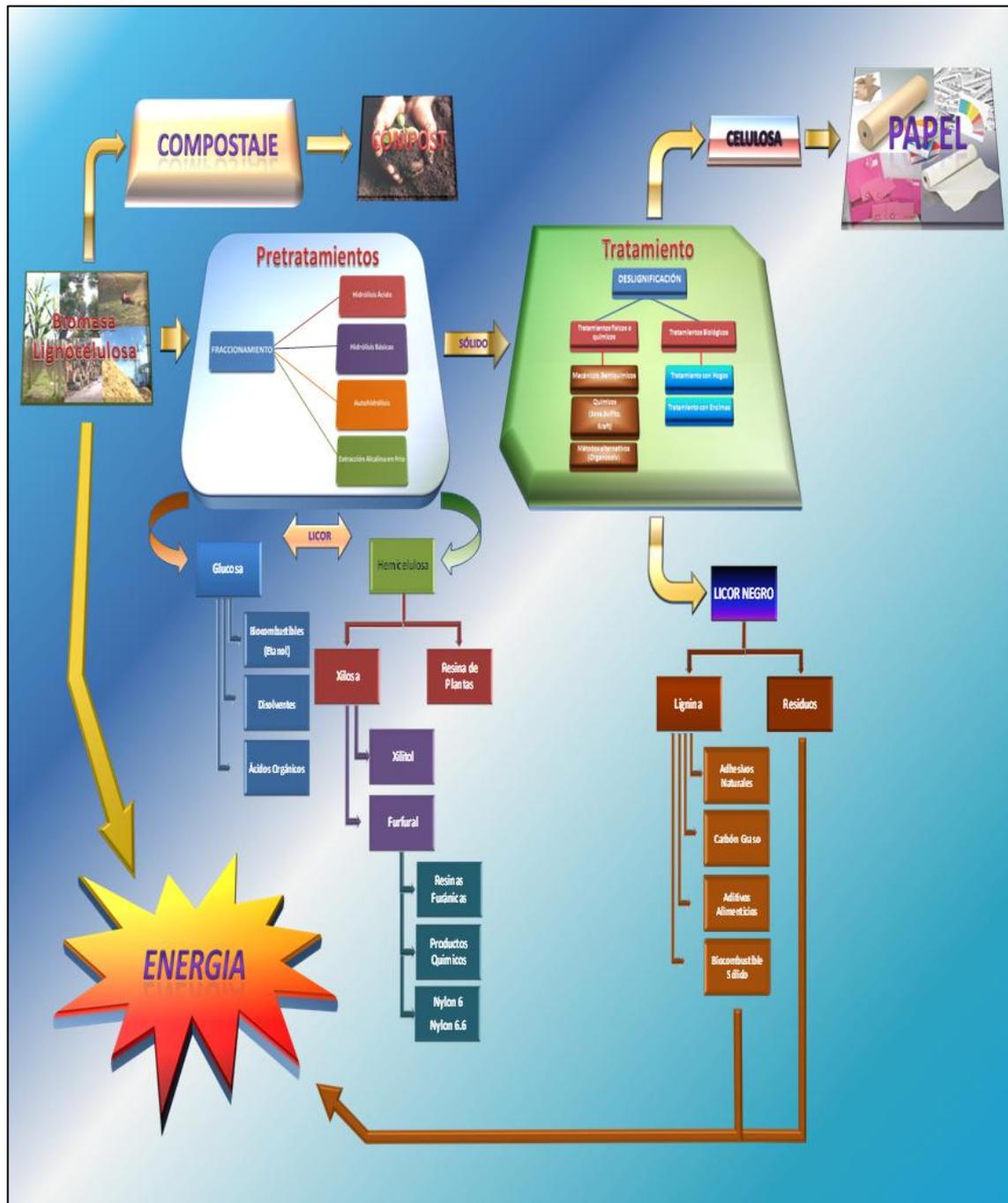


Figura I.8: Esquema de la biorrefinería de materiales lignocelulósicos.

I.6. El Furfural: Producto Químico Diana en los Procesos de Biorrefinería

I.6.1. Química del Furfural. Características Químicas y Físicas.

El furfural es un aldehído aromático, con una estructura en anillo, que presenta características químicas muy activas, gracias a diversos tipos de reacciones de oxidación, hidrogenación y condensación. Estructuralmente se corresponde con el diagrama de la figura I.9 y estequiometricamente con la fórmula molecular $C_5H_4O_2$. Químicamente, el furfural es un derivado del furano. A temperatura ambiente, se trata de un líquido viscoso e incoloro, que tiene un olor aromático agradable (a almendras agrias), soluble en etanol, éter, parcialmente soluble en agua y que expuesto al aire se vuelve pardo rojizo (Win Tin, 2005). En general, y aunque se abordará la temática de forma más exhaustiva más adelante, sus métodos industriales principales de obtención utilizan una destilación con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico del salvado, cascarilla de arroz y otros productos ricos en azúcares cíclicos de 5 átomos de carbono o pentosas.

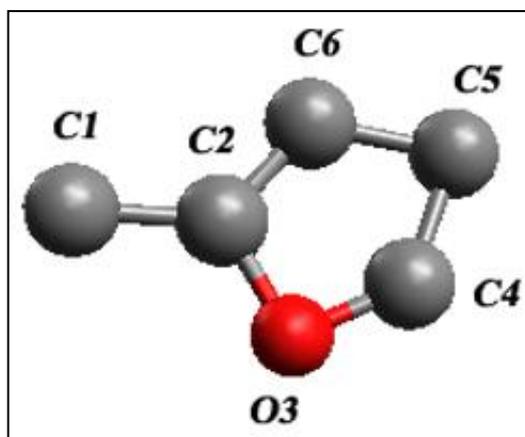


Figura I.9: Diagrama de la molécula de furfural ($C_5H_4O_2$).

El nombre sistemático del furfural es: 2-furfuraldehído. Desde el punto de vista de su estructura química, ésta la constituye un anillo “furánico” de cinco eslabones en el que se incluye un átomo de oxígeno, con el grupo aldehído en posición 2 o α .

Sus propiedades físico-químicas más relevantes se han recopilado en la tabla I.3.

Tabla I.3: *Propiedades físico químicas más relevantes del 2-furfuraldehíd (furfural).*

Fórmula Molecular	C ₅ H ₄ O ₂
Peso Molecular	96,08
Punto de Fusión, °C	-36,5
Temperatura de ignición espontánea, °C	315
Punto de ebullición, °C	162
Punto de Inflamación, °C	60
Límite inferior de explosividad , %volumen	2,1
Límite superior de explosividad, %volumen	19,3
Presión de vapor a 20°C (mBar)	1,44
Densidad relativa del líquido (agua=1)	1,16
Solubilidad en agua a 20° C, g/100ml	8,3
Densidad relativa de vapor (aire=1)	3,31

Desde un punto de vista histórico, el furfural fue aislado por primera vez en 1832 por el químico alemán Johann Wolfgang Dobereiner, que lo obtuvo en una cantidad muy pequeña como subproducto en la síntesis del ácido fórmico.

En 1840, el químico escocés John Stenhouse encontró que el mismo producto químico podría ser producido destilando una variedad amplia de materiales vegetales procedentes de cosechas de cereales, incluyendo maíz, avena, salvado, y el serrín, con ácido sulfúrico diluido. Fue entonces cuando se determinó que este producto tenía como fórmula molecular: C₅H₄O₂. Más adelante, en 1901, el químico alemán Carl Harries estableció la estructura química del furfural.

En 1922, la empresa: Quaker Oats Company comenzó a la producción en masa de furfural a partir de la cáscara de la avena. El punto de arranque que justificó su producción fue el aprovechamiento de unas “ollas a presión” en desuso de las que disponía la compañía Quaker Oats Company de Cedar Rapids, Iowa, en 1921 y que se empleaban en un procesamiento de cereales. Con la disposición de estos equipos y de

cantidades masivas de cascarilla de avena, generadas en la fabricación de hojuelas de avena, comenzó la producción industrial de furfural (Zeitsch, 2000).

I.6.2. Aplicaciones y Usos del Furfural.

El furfural participa en las mismas clases de reacciones que otros aldehídos y compuestos aromáticos. La estabilidad del anillo aromático del furfural no es tan grande como la del anillo aromático del benceno, por lo que es más reactivo en reacciones de hidrogenación y otras reacciones de adición. Se utiliza comúnmente como disolvente selectivo de los compuestos saturados y de los no saturados en los aceites lubricantes derivados del petróleo (Mamman et al., 2008).

Sus características hacen de él uno de los solventes más utilizados a nivel industrial. Además de solvente para los aceites lubricantes en los procesos de refino, se utiliza en la extracción del butadieno, para refinar el disolvente utilizado en la elaboración del caucho y el nylon, en la fabricación de resinas para plásticos y revestimientos metálicos y para su conversión a butanodiol, Esta última se esquematiza en la figura I.10. (Vedernikov, 1991).

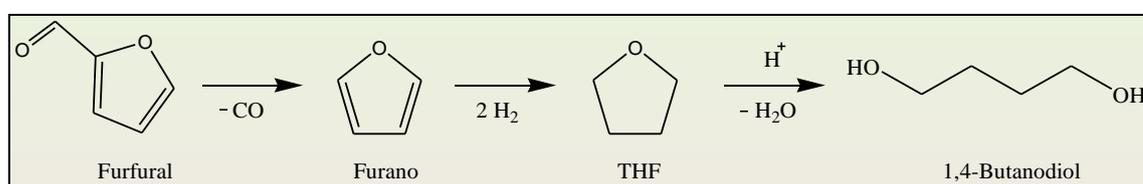


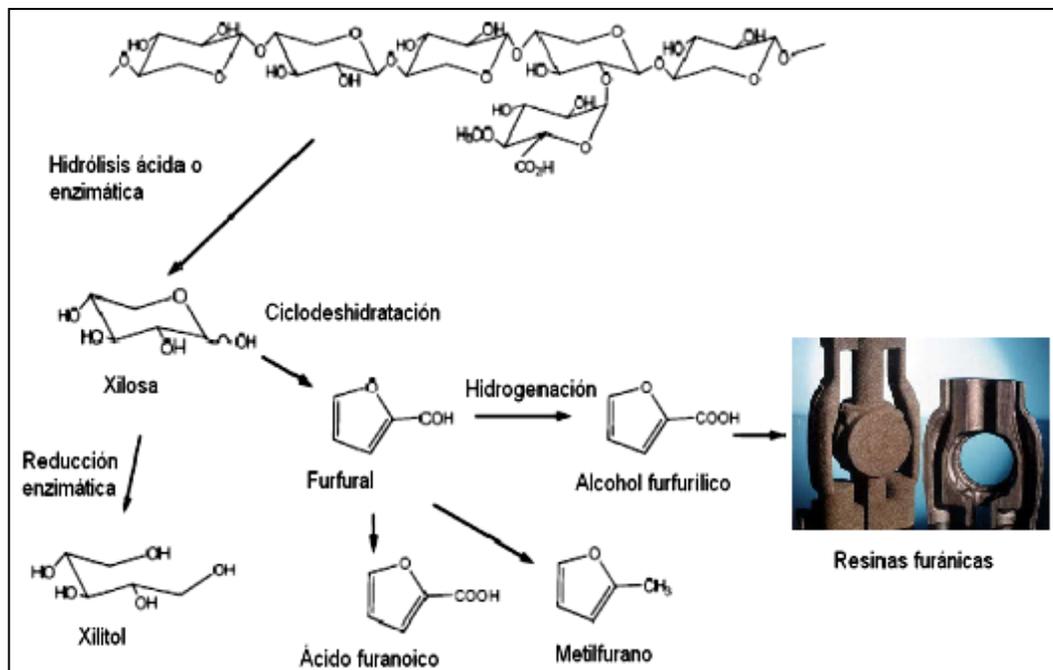
Figura I.10: Proceso de conversión de furfural a butanodiol .

Actualmente, el furfural está siendo muy utilizado como materia prima de base para la obtención de alcohol furfurílico mediante un proceso de hidrogenación catalítica a alta presión (Merat et al; 1990).

El furfural y derivados también tienen una gran demanda en las industrias del plástico, alimentación, farmacéutica y las industrias agrícolas (Dias et al., 2005; 2006). El derivado más importante de furfural es el alcohol furfurílico que se utiliza como un componente básico para la obtención de resinas furánicas (Vázquez et al., 2007; Mansilla et al., 1998). Concretamente, el alcohol furfurílico reacciona con el formaldehído para la formación de productos resínicos de condensación que se emplean en la producción de resinas termoendurecidas, en el cual el anillo de furano es una parte integral del polímero

proporcionando una alta resistencia a los productos químicos obtenidos. En el esquema de la figura I.11., se muestra el proceso de obtención de estas resinas furánicas.

Figura I.11: Esquema de la obtención de resinas furánicas a partir de furfural derivado de las hemicelulosas (Dahlman, O., 2008).



El furfural y sus derivados se consideran también, en muchos casos, sustancias químicas estratégicas basadas en sus diversas aplicaciones y usos. Como tal, uno de los más importantes usos del furfural es, como decimos, su uso como disolvente selectivo para separar compuestos saturados a partir de compuestos insaturados en el refinado de petróleo, gasóleo y combustible diesel (Mansilla et al., 1998). También ha cobrado fuerza en los últimos años, la opción de obtener “biocombustible” diesel a partir del furfural obtenido a su vez de fuentes renovables y sostenibles como los Materiales Lignocelulósicos mediante procesos de segunda generación. La diferencia fundamental del biodiesel de segunda generación (2G) con respecto al de primera generación es que se elabora a partir de materias primas que no se destinan a la alimentación y se cultivan en terrenos no agrícolas o marginales. Estos procesos consisten en una conversión química de la biomasa (frente a la naturaleza fermentativa del proceso de producción de bioetanol) para dar lugar a una mezcla de hidrocarburos en el rango de las gasolinas o diesel. La primera vía de obtención consiste en la obtención del metilhidrofurano (MTHF). Para ello el furfural se somete a dos etapas de hidrogenación catalítica que conducen a la obtención del metilfurfural y del 5-hidroximetilfurfural (MTHF) respectivamente (Centi et al.,

2007). La segunda opción ha sido descrita por Corma y colaboradores (2011) y conlleva dos etapas. Por un lado la hidroxialquilación y alquilación del metilfurano en presencia de ácido y un aldehído (butanal), y a continuación una etapa de hidrodesoxigenación de los trímeros formados con catalizadores de platino sobre carbono y alúmina que conduce a la formación del alcano ramificado correspondiente.

Una tercera opción en la conversión a biocombustible, ha sido propuesta por Lange et al. (2012). Se propone que el furfural sea hidrogenado hasta el alcohol furfurílico y se lleva a cabo la etanolisis del mismo empleando catalizadores ácidos para formar el levulinato de etilo.

El furfural se utiliza también en la producción de lubricantes, adhesivos especializados, agentes humectantes, revestimientos anticorrosión, solventes (como el alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA), de gran importancia en la industria farmacéutica) y diluyentes, plásticos y medias y prendas de nylon y es un componente importante en la formulación de insecticidas, productos para embalsamamientos y de líquidos desinfectantes. Ciertos derivados del furfural sensibles a la luz se usan en litografía (Vedernikov et al., 2003).

Comentarios específicos merece la vía de obtención de resinas furánicas que hemos apuntado. Las resinas furánicas son productos de la condensación lineal del alcohol furfurílico (FA) u otros condensados que contengan anillos furánicos, catalizadas por ácidos y favorecidas por calor. Se trata de resinas caracterizadas por una baja viscosidad, y buenas propiedades de resistencia mecánica a temperaturas próximas a las de fundición de las piezas de metal a las que se asocia. Su invención significó no sólo una disminución en los ciclos de fundición y por ende, un aumento en la precisión de la producción sino que, a pesar de que estas resinas son ligeramente más caras que otras matrices, ofrecen la posibilidad de moldear con arena en los ciclos de fundición, lo que reduce los costes. Generalmente estas resinas se usan en combinación con otras como resinas fenólicas y de urea, confiriéndoles gran resistencia química y estabilidad térmica (Delidovich et al., 2016). Tienen una extraordinaria resistencia a ácidos y a bases fuertes (ac. clorhídrico, ac. fosfórico, ac. sulfúrico, ac. acético y sus cloroderivados), y no suelen ser atacadas, ni por disolventes orgánicos hirviendo (cloroformo, tolueno, clorobenceno, acetona, éter o ésteres). Solamente pueden atacarlas agentes oxidantes muy fuertes. Las resinas furánicas se utilizan en lugares donde es imprescindible una gran resistencia a la corrosión:

morteros y cementos, sistemas de eliminación de residuos y alcantarillados, suelos de contenedores ácidos y recubrimiento de tanques criogénicos. También, gracias a su resistencia química y estabilidad térmica, suelen usarse para el sellado de pozos en yacimientos petrolíferos.

También es importante el uso que actualmente se da en la mayoría de las fundiciones que fabrican piezas pesadas, al sistema furánico para la fabricación de sus moldes de arena. El sistema furánico es un proceso autofraguante en el que participan la arena (normalmente silíceo), una resina furánica y uno o varios catalizadores ácidos (generalmente de naturaleza sulfónica). El adjetivo “furan” describe el principal componente de la resina, el alcohol furfurílico (A.F.) que se obtiene a partir del furano. El contenido de A.F. en las resinas furánicas es variable y por lo general superior al 40%. El A.F. en una resina furánica puede estar tanto en forma libre (lo más habitual) como combinada (parcialmente polimerizada). De una manera general, a mayor contenido en A.F. mejores son las propiedades técnicas de una resina furánica y tanto mayor su precio. Conforme aumenta su porcentaje en las resinas, aumentan la resistencia en general, especialmente en caliente, lo cual permite reducir la cantidad necesaria de resina a adicionar a los moldes y una consecuencia interesante de todo ello es una menor producción de gases durante la solidificación del metal (Gandini et al., 2015).

En su uso como insecticida o fungicida, el descubrimiento de la efectividad del furfural, principalmente como fungicida, data de 1923. Se encontró que mientras altas concentraciones de formaldehído (10 a 15%) no impiden el crecimiento del moho *Penicillium*, uno de los hongos más comunes, poca cantidad de furfural (0,5%) es suficiente para prevenir por completo el crecimiento de moho, incluso en otras condiciones más favorables para el desarrollo del mismo. Se observó que el furfural es particularmente eficaz en la inhibición del crecimiento de carbón del trigo (*Tilletia foetens*). Cuando el trigo se somete a humectación durante 3 horas en una solución acuosa de furfural de una concentración del 0,05%, en lo que se refiere a las semillas, se observó que el tratamiento con furfural no disminuye su poder de germinación de forma significativa, mientras que el tratamiento con la misma concentración de formaldehído demostró ser masivamente tóxico (Zeitsch, 2000).

Por último, brevemente y adicionalmente a los usos comentados, indicar la gran importancia del furfural en la producción de una amplia variedad de materiales sintéticos y plásticos, fabricación de productos farmacéuticos como antibióticos, anestésicos, bactericidas, solvente selectivo, para concentración de la vitamina A en aceite de hígado de bacalao y como un aditivo en combustibles para cohetes. El furfural y sus derivados son utilizados para la fabricación de polímeros, solventes y de ésteres de celulosa. El esquema de la figura I.12. muestra un compendio de los principales derivados y productos químicos obtenidos a partir del furfural y que presentan un importante valor añadido (Climent et al., 2013).

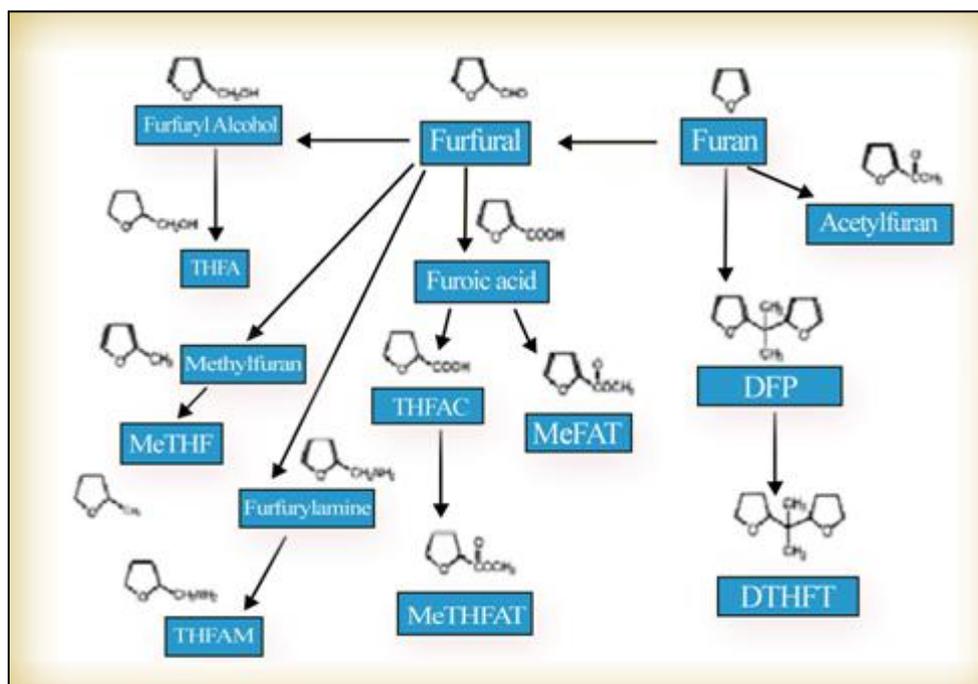


Figura I.12: Principales derivados y productos químicos obtenidos a partir del furfural y que presentan un importante valor añadido (Climent et al., 2013).

I.6.3. Procesos Industriales Tradicionales para la Producción de Furfural.

El proceso productivo tradicional del furfural es considerado como un proceso limpio, en el cual se obtienen corrientes de subproductos con valor comercial o desechos con valor energético para ser utilizados como combustible o ser comercializados. La mayoría de las plantas de furfural extraen ácidos carboxílicos y derivados no volátiles del proceso de destilación, los cuales procesan y obtienen ácido acético, acetona y alcohol (Chheha et al., 2007).

En dicho proceso productivo, a nivel industrial, el procesamiento de la materia prima puede ser por lotes o en continuo, predominado el procesamiento por lotes. En la actualidad se utilizan, fundamentalmente, tres tipos de procesos para la obtención del furfural:

1. Digestión en una etapa (Método Quaker Oats).

Esta tecnología fue desarrollada en la década de 1920, consistiendo en mezclar el material de partida con ácido sulfúrico en un reactor y calentándolo a presión hasta 150 °C durante 5 horas. La tendencia fue aumentar la temperatura de operación para incrementar el rendimiento a furfural. Por ello, tradicionalmente, se opera a temperaturas de hasta 184 °C, aunque todas las propuestas recientes de mejora del proceso se centran en temperaturas superiores a 200°C con una preferencia particular por 230 °C (Carrasco, 1996)(Zeitsch, ,2000). En algunos casos, la reacción se lleva a cabo sin añadir catalizador, por lo que son los propios ácidos orgánicos presentes en la biomasa los que actúan como catalizadores del proceso. El Método Quaker Oats, generalmente, sigue un esquema de fabricación por lotes.

Básicamente, consiste en una digestión ácida de materia prima lignocelulósica de partida. Esquemáticamente, el proceso Quaker Oats puede describirse con los siguientes pasos:

1. Cocción de la materia prima en digestores rotativos, con vapor a presión, en presencia de ácido diluido.
2. Remoción (separación) del furfural formado por arrastre de vapor.
3. Destilación azeotrópica del furfural.
4. Condensación de las dos capas líquidas: una fase rica en agua y otra rica en furfural.
5. Destilación de la fase acuosa para recuperar una fracción de bajo punto de ebullición, rica en metanol.
6. Deshidratación en la fase rica en furfural para obtener el producto anhidro.
7. Almacenamiento del producto.

En la figura I.13. se representa un esquema del procedimiento industrial del método Quaker Oats para la obtención de furfural.

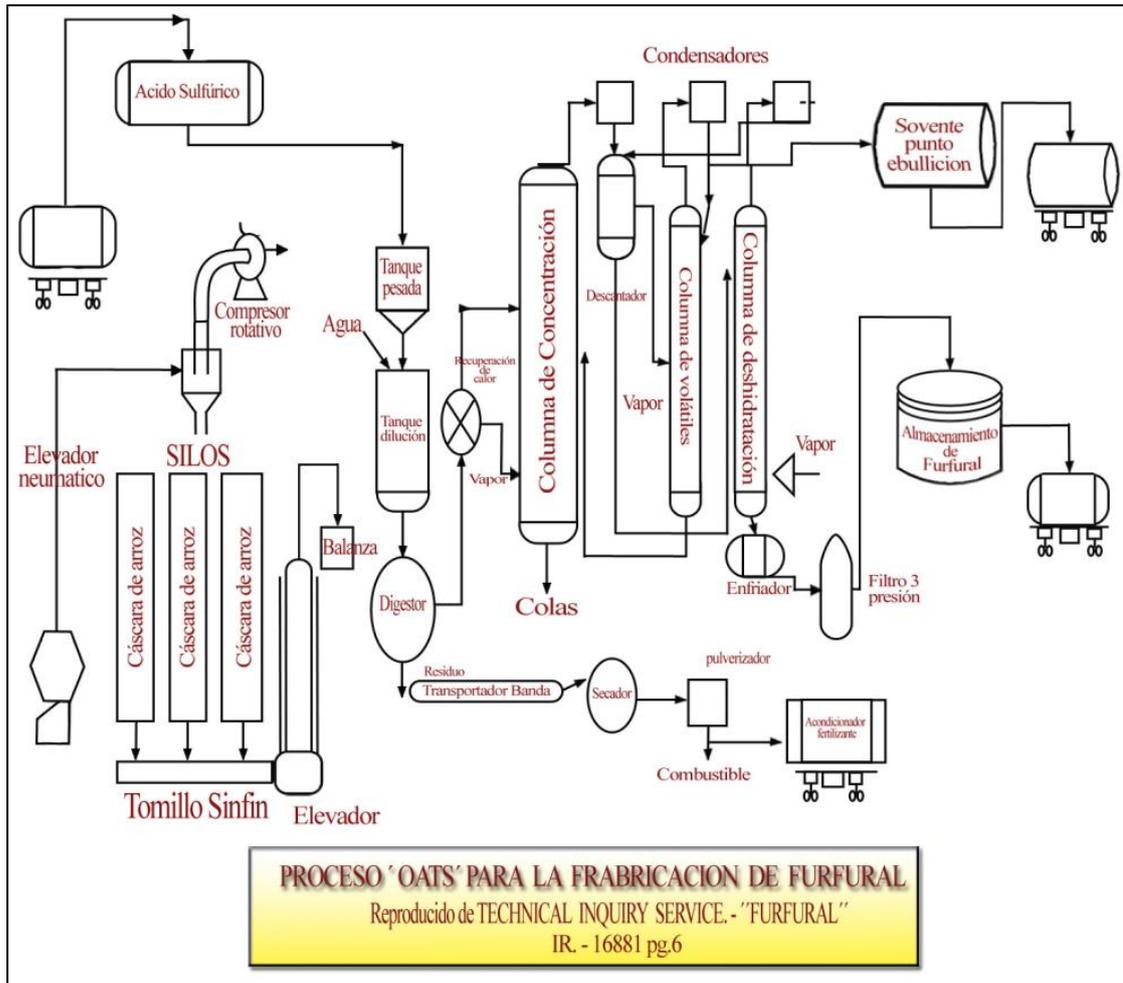


Figura I.13: Esquema proceso industrial del método Quaker Oats.

Sin embargo, este método presenta algunos inconvenientes, como rendimientos relativamente bajos (inferiores al 50%), necesita gran cantidad de vapor y generan importantes cantidades de efluentes residuales. Además los costes de operación son elevados (Levy y Yokose, 2004). Puede afirmarse una tendencia a la disminución y cierre de este tipo de plantas en todo el mundo, con la excepción de algunas plantas chinas (Dalin Yebo Trading 2004).

Así por ejemplo, la empresa china Huaxia Chino Westpro ha sustituido el proceso de producción por lotes por otro continuo (Westpro, 2004). Se utilizan reactores continuos de lecho fijo y refinado del producto, que proporcional altos rendimientos en furfural y se consiguen valorizar algunos subproductos, con lo que se disminuyen los costes de producción. En el proceso de refinado se utiliza es una destilación azeotrópica (TinWin, 2005).

En general, el proceso Quaker Oast en una sola etapa requiere una inversión en tecnología relativamente baja. Así, el capital invertido en equipo es sólo 500.000 dólares para una planta de furfural con una capacidad anual de mil toneladas métricas. De promedio, el tamaño típico de las plantas utilizando este tipo de tecnología es de 500 ~ 6000 toneladas métricas de furfural por año (TinWin, 2005).

2. Digestión en dos etapas.

Ha habido sucesivas evoluciones del proceso en una sola etapa. Una de las primeras patentes para la obtención de furfural que lo modificaban fue la del proceso Isenhour en 1932 y asignado también a Quaker Oats Company. Este proceso implica dos etapas, en las que las materias primas vegetales que contienen pentosanos se mezclan con ácido sulfúrico diluido (Gravitis et al., 2000) y se deshidratan posteriormente las pentosas para obtener furfural. Se recupera por destilación de vapor de una mezcla de biomasa y ácido sin digerir. Los derivados residuales se utilizan normalmente para obtener energía.

Estos procesos en dos etapas son utilizados principalmente en la industria europea, basándose en una hidrólisis y deshidratación de la madera de la que después se separa el material celulósico para destinarlo a la fabricación de papel (Jiménez et al., 1999).

3. Extracción con solvente.

Que se desarrolla en las etapas que se indican a continuación (De Jong, 2010):

1. Tratamiento de la solución de pentosas con una mezcla de ácido clorhídrico y tetralina, en sucesivos reactores en cascada.
2. Decantación y separación de la fase orgánica. La fase acuosa se recircula a los reactores.
3. Fraccionamiento de la fase orgánica para obtener vapores ricos en furfural por la parte superior de la columna y recuperación del solvente por cola de la misma.
4. Eliminación de residuos de bajo punto de ebullición que contaminan al furfural.
5. Deshidratación del producto y almacenamiento.

De un modo general, el esquema de la figura I.14 sintetiza la producción de furfural a nivel industrial.

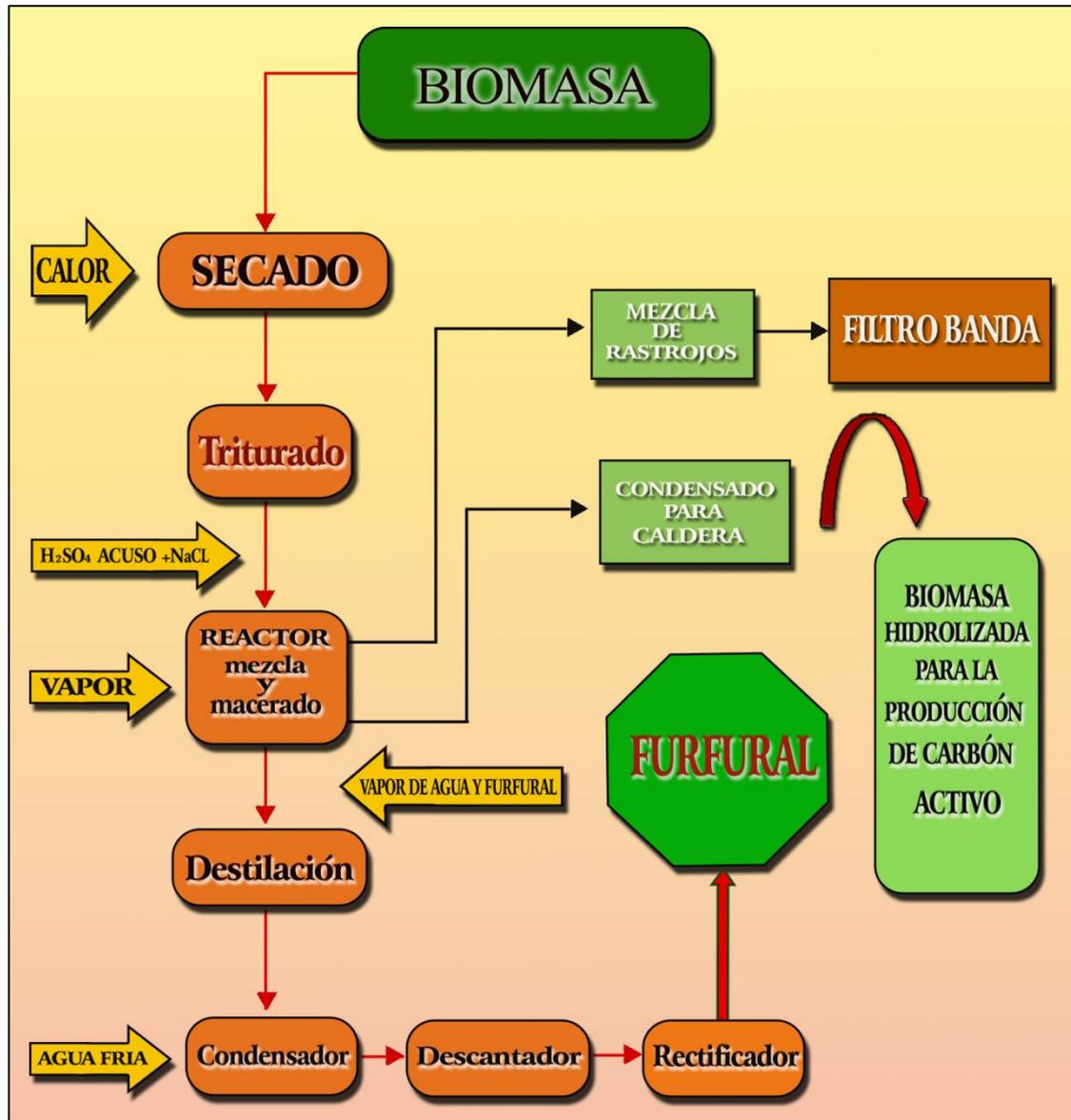


Figura I.14: Esquema industrial de la producción de Furfural..(Faugnawakij, S., 2009).

En la bibliografía se han descrito diversos procesos de fabricación de furfural. Así por ejemplo, Vedernikov (1994) patentó un proceso de obtención de furfural en un solo paso utilizando ácido sulfúrico concentrado, el cual aumenta la velocidad de hidratación de las pentosas en comparación con el método tradicional de la hidrólisis de los pentosanos. Es una tecnología que aparece descrita en el trabajo de Gravitis et al. (1999). Su principal ventaja es que aumentan el rendimiento, desde un máximo teórico de 55 %, al 75 %, y la preservación de la parte celulósica de la materia prima para su posterior procesamiento

químico en otros productos tales como el bioetanol. Más recientemente, Vedernikovs ha conseguido resultados en los que el rendimiento teórico de furfural se podía aumentar a 90 %, cuando el etanol se produce a partir de la celulosa residual (Verdenikovs et al. 2003). Sin embargo se indica que la probabilidad de alcanzar un proceso económicamente rentable basado en la tecnología Vedernikovs es baja debido a que:

El tamaño de la planta de 5.000 toneladas de furfural y 8.000 toneladas de etanol parece ser demasiado pequeña para lograr economías de costos contra las plantas más grandes.

El componente de lignina permanece subutilizado.

Requiere trabajos de ingeniería complejos y su puesta en marcha presenta riesgos y costes elevados.

En la figura I.15, se presenta un esquema de la obtención de furfural a partir de pentosas/hemicelulosas procedentes de materiales lignocelulósicos (Verdenikovs et al., 2010).

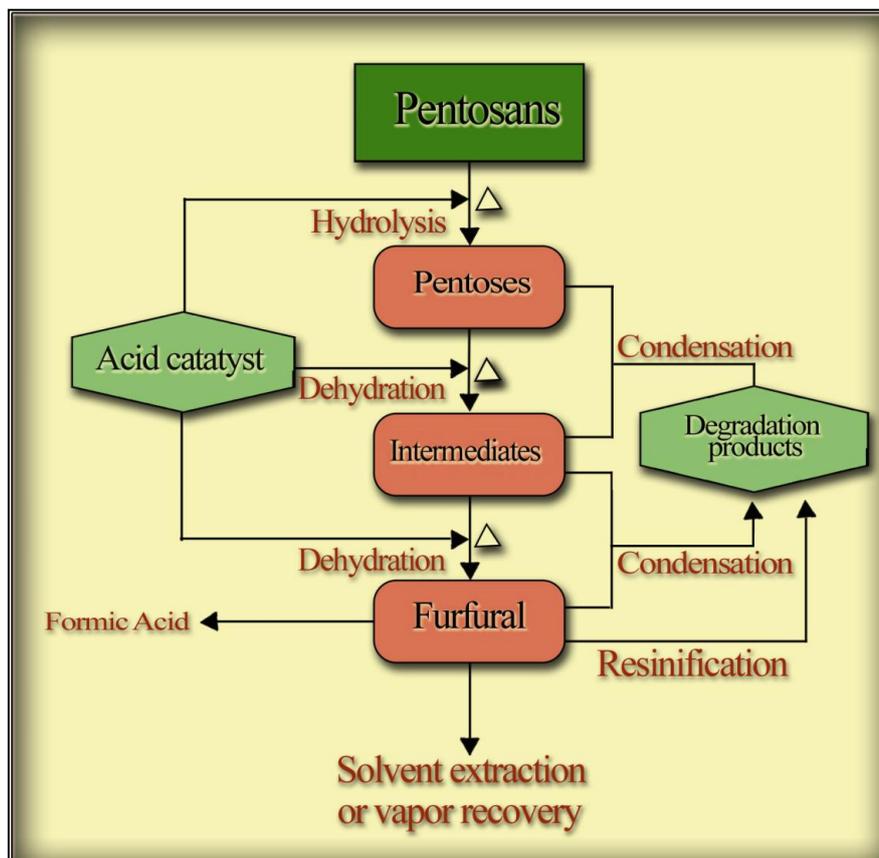


Figura I.15: Esquema de las secuencias de la reacción para obtener furfural a partir de pentosano adaptado por Verdenikovs.

Por otro lado, las mejoras e innovaciones a los actuales procesamientos biológicos y químicos de biomasa azucarada vienen proporcionando nuevas oportunidades para la producción de productos químicos de alto valor y una menor dependencia de los productos derivados petroquímicos (Huber et al., 2006).

De hecho, se plantea la integración de la producción de furfural dentro de esquemas de biorrefinería adoptando economías de escala en su producción. Cuanto más se desarrolla la gama de productos en una biorrefinería, es más probable que alcance un elevado grado de competitividad con las empresas de productos químicos tradicionales. (Cobuloglu et al., 2014). Así, bajo este ámbito de esquemas de biorrefinería se han descrito un compendio de procesos de obtención de furfural, con aprovechamiento de las corrientes colaterales de los procesos de biorrefinería orientados principalmente a la obtención de etanol lignocelulósico (Schaffeld., 1994).

McArthur y Frolich (1996) en un estudio de los procesos de pirólisis de biomasa para producir furfural, ácido fórmico y ácido levulínico, haciendo una estimación económica del proceso, encontraron que el costo de materiales de biomasa, es decir las astillas de madera en este caso, tendrían que tener un costo mínimo para lograr la viabilidad en la rentabilidad, a menos que los productos y los rendimientos sean altos. También es necesario tener el acceso a una corriente continua y fiable de las materias primas.

En la India, KRBL India, el mayor exportador de arroz, ha anunciado recientemente que estará produciendo 3.000 toneladas / año, de furfural de cascarilla de arroz. India ha estado importando FFA (furfuraldehído) de China para hacer derivados de alto valor añadido.

En la tabla I.4 se muestra una breve recopilación de materias primas, procesos, condiciones de operación y rendimientos en los procesos de fabricación de furfural. Puede observarse la predominancia de la utilización de materias primas lignocelulósicas con el carácter de residuo de algún producto alimentario o agrario como las cáscaras de avena, bagazo de caña de azúcar, derivados del maíz, etc, pero están descritos también los usos de diversos materiales residuales más o menos procesados o madera. Aparecen descritas temperaturas de operación entre 150 °C y 242 °C, presiones de operación entre 7 y 10 bares, el uso o no de ácidos, disolventes orgánicos y/o catalizadores y rendimientos entre el 50% y 86% de obtención de furfural.

Tabla I.4: Resumen de los procesos industriales de obtención de furfural (De Jong. et al., 2010).

PROCESO	CONTINUO	MATERIA PRIMA	CONDICIONES
QuakerOats*	NO	Cáscaras de Avena	153 °C, 5 h, 6% H ₂ SO ₄ wt., 50% de Rend. teórico.
Proceso usado en China	NO	Restos de mazorcas de maíz.	Flujo de vapor de agua, 7 bar, 5 h, 1.5 % H ₂ SO ₄ wt. 50% de Rend. teórico.
Agrifurane/ PetroleChimie	NO	Fango formado por biomasa y residuo acuoso ácido.	Serie. 1 ^{er} reactor 177 °C, 9,35 bar. 1% H ₂ SO ₄ wt. El vapor pasa al siguiente reactor. Permite recircular el catalizador Equipamiento costoso.
QuakerOats*	SÍ	Bagazo.	Vapor de agua sobrecalentado (10 bar y 650 °C), H ₂ SO ₄ , tiempo de residencia 1 h. 55% de Rend. teórico. Planta cerrada en 1997.
EscherWyss*	SÍ	Alta sensibilidad al contenido de humedad.	Reactor de lecho fluidizado, 170 °C, tiempo residencia 54 min, 3% H ₂ SO ₄ wt . Bajo rendimiento por la falta de control de tiempo de residencia.
Rócenles	SÍ	Bagazo. Las partículas finas (hasta el 40%) se eliminan.	Reactor en contracorriente. Vapor sobrecalentado a 10 bar, tiempo de residencia 120 min. Reacción autocatalizada Problemas de transferencia de
Supratherm	Sí	Bagazo. Se mezcla con la fracción líquida recirculada	200-240 °C por inyección de vapor de agua. La pulpa se separa en un ciclón: vapor rico en furfural y residuo. Se incrementa notablemente el
Stake	Sí	Madera, Bagazo	Hidrólisis a 230 °C seguida de explosión de vapor de la biomasa, extracción de la xilosa. Reacción autocatalizada .Rendimiento furfural 66%. El
Suprayield	Sí	Bagazo	Temperaturas entre 180-240 °C. Para temperaturas elevadas no se añade ácido. Rendimiento a furfural cercano a 50-70%. Se añade H ₃ PO ₄ .
Verdenikovs	-	Residuos de celulosa	Catalizador ácido y sales añadidas Rendimiento furfural 75%. Proceso integrado en el procesado de celulosa.
CIMV	-	Bálago, madera, bagazo	Procesado con disolventes orgánicos. Proceso reciente. Produce pulpa de papel, lignina y furfural.
Lignol	-	Licor obtenido del proceso Organosolv	Coproducción de Furfural, lignina, ácido acético y etanol
MTC (Multi Turbine Column)	Sí	-	Se burbujea el vapor de agua a contracorriente con la alimentación. El furfural formado pasa a la fase vapor por <i>stripping</i> . Rendimiento a furfural 86%.

*En desuso

El mercado mundial de producción de furfural se estima alrededor 250.000 toneladas en 2001 (DalinYebo Trading, 2003). Con un crecimiento anual de alrededor del 2% anual. En España, la producción de furfural actual se estima en unas 14.000 ton/año (datos referidos a 2015 según CENER).

I.6.4. Las Materias Primas Lignocelulósicas como Fuente Renovable y Sostenible en la Producción de Furfural.

Tradicionalmente, la utilización de un material residual para la obtención de cualquier producto químico como el furfural, presenta una serie de ventajas. Por un lado, se elimina el coste de gestión del residuo en cuestión, se obtiene un producto de elevado valor añadido y además es capaz de proporcionar energía de manera limpia y eficiente (Dalin Yebo Trading, 2004). Esta es una alternativa clara a la materia prima derivada del petróleo como vía de proceso para la fabricación del furfural o furfuraldehído. De hecho, el furfural junto con el fenol y el etanol son los mayores productos comerciales o semicomerciales derivados de materiales hemicelulósicos y actualmente.

Además una ventaja adicional de la producción de furfural a partir de materiales lignocelulósicos es la posibilidad de utilizar los residuos agrícolas, agroforestales o agroindustriales y no de los materiales de uso alimenticio como los que se utilizan para la producción de biodiesel o el bioetanol para combustibles de automoción (Liu et al., 2014).

La producción mundial de furfural a partir de residuos agroindustriales ocupa una posición destacada. Estos materiales residuales están hoy en día disponibles en abundancia en muchos países en desarrollo y a menudo son subutilizados (Laseret et al., 2009).

En los últimos años, se viene planteando una vía de futuro para la industria química básica basada en los materiales lignocelulósicos residuales como materia prima. Esta es una tendencia creciente y alentadora en muchos países, pues mientras los costos de petróleo y del carbón tiende a elevarse, como consecuencia lógica de su progresivo agotamiento, los costos de los desechos agrícolas tienden a bajar, debido al volumen creciente de las cosechas alimentarias (Vedernikov et al., 2003).

Esta es una de las razones por las cuales, en muchos países ha habido una mejora continua en múltiples proyectos de investigación, que han venido buscando la mejora de los rendimientos, disminuir los costos de producción y buscar nuevas aplicaciones para el furfural, su derivados y subproductos (Romero et al., 2010; Herrera et al., 2003).

La reorganización de la investigación y posibilidades de producción incluye la identificación de las mejores oportunidades para la síntesis de productos químicos de valor añadido a partir de biomasa residual de origen alimentario y de biomasa industrial, que complementarían económica y técnicamente la producción de combustibles y energía, en una biorrefinería integrada. Para ello, es preciso identificar desafíos comunes y las barreras de las tecnologías de producción asociados (Cherubini et al., 2009).

Por otra parte, el furfural ha recuperado la atención como una alternativa de base biológica para la producción de una amplia variedad de productos químicos más complejos, desde los antiácidos y los fertilizantes hasta los plásticos y pinturas. Es un producto químico clave que encuentra una amplia aplicación en diversas industrias y para el cual, como venimos diciendo, no existe una ruta sintética para su producción (Hermessec, 2004).

Asociada o integrada totalmente en los esquemas de fraccionamiento y uso integral de la biomasa lignocelulósica o Biorrefinería, la instalación de las plantas de furfural, en sistemas integrados en una operación industrial existente no solo traería beneficios económicos sino también un beneficio potencial en la reducción del impacto causado al medio ambiente (Furfural chemicals and biofuels from Agriculture, 2006). Estos sistemas de producción integrados consisten en procesos limpios y sostenibles que utilizan sus desechos como materia prima para la producción de otros productos, reduciendo así la emisión de contaminantes al ambiente (Kamm et al., 2005).

Una de las mayores preocupaciones es el actualmente excesivo coste asociado a la producción de furfural que hace necesaria la intensificación de la investigación y el desarrollo de la integración de procesos. Ello permitiría marcar algunos objetivos de interés:

- Utilizar todo el residuo biológico, evitando a su vez la aparición de otros residuos y proporcionando un enfoque de sostenibilidad necesario desde el punto de vista medioambiental.
- La producción de diferentes productos de base biológica que puedan participar en los diferentes mercados (Fava et al., 2015).

La base de la producción de furfural a partir de residuos agrícolas o, en general, biomasa lignocelulósica está en las pentosas constitutivas de la fracción de hemicelulosas de estas materias primas. Estas pentosas, hemicelulosas o derivados hemicelulósicos, son susceptibles de hidrolizarse a furfural y otros subproductos. Es bien sabido que las hemicelulosas son una mezcla compleja de diferentes polímeros de monosacáridos, como la glucosa, xilosa, manosa, arabinosa, galactosa. Es un componente importante de la pared celular de la célula vegetal. Las moléculas de hemicelulosa están unidas a la fracción péctica de la pared celular y a las microfibrillas de la celulosa, aumentando así la resistencia de las células vegetales. La hemicelulosa es una fracción del material lignocelulósico soluble en álcalis diluidos y es menos resistente a la degradación química que la celulosa. Está también muy asociada a la fracción polifenólica de la lignina en la pared celular.

La hemicelulosa es más susceptible a la hidrólisis que las cadenas de glucano constitutivas de la celulosa y también los monosacáridos de las hemicelulosas (pentosas) son más susceptibles a la deshidratación que las hexosas (glucosa) (Saeman, 1945). El esquema de la deshidratación de pentosas y hexosas se representa en la figura I.16.

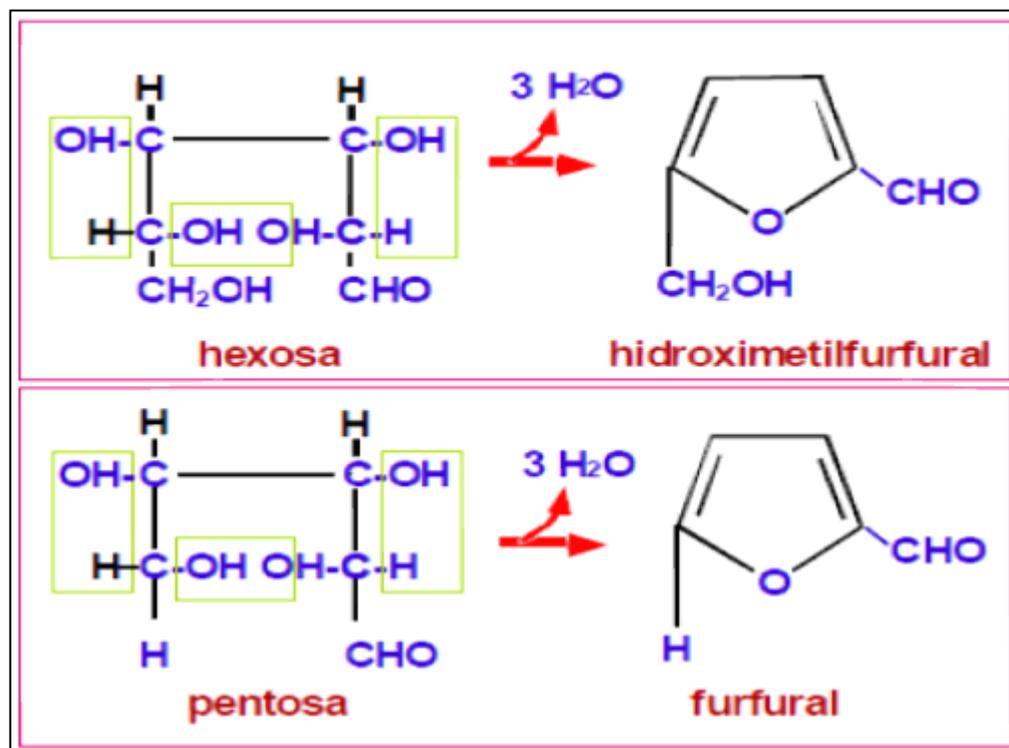


Figura I.16: Esquemas de deshidratación de pentosas y hexosas.

Esta deshidratación de las pentosas supone realmente la reacción de formación de furfural e implica la liberación de tres moléculas de agua por cada molécula de pentosa. El esquema de la figura I.17, representa esta deshidratación de las pentosas en el caso concreto de la xilosa.

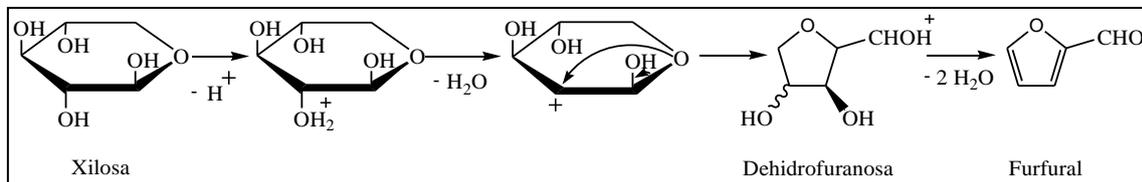


Figura I.17: Deshidratación de la xilosa.

En realidad, no son reacciones químicas directas sino que el mecanismo de conversión, incluye diversas etapas. De hecho, la deshidratación catalítica de azúcares es una etapa clave en el aprovechamiento de la biomasa en los hipotéticos esquemas de biorrefinería. En el caso específico de la xilosa (el componente mayoritario de la hemicelulosa) la deshidratación da lugar a la obtención de furfural como hemos visto. El mecanismo de la reacción es complejo y como decimos, en medio acuoso, la xilosa sufre un proceso de pérdida de tres moléculas de agua para formar el furfural. Estos mecanismos de reacción de la deshidratación de la molécula de xilosa a furfural están actualmente sometidos a cierta controversia. Las dos principales propuestas, apuestan por dos tipos de mecanismos: sin apertura del anillo de la xilosa y con apertura del mismo. El primero de ellos es el propuesto por Antal et al. en 1991 que se muestra en la figura I.18.

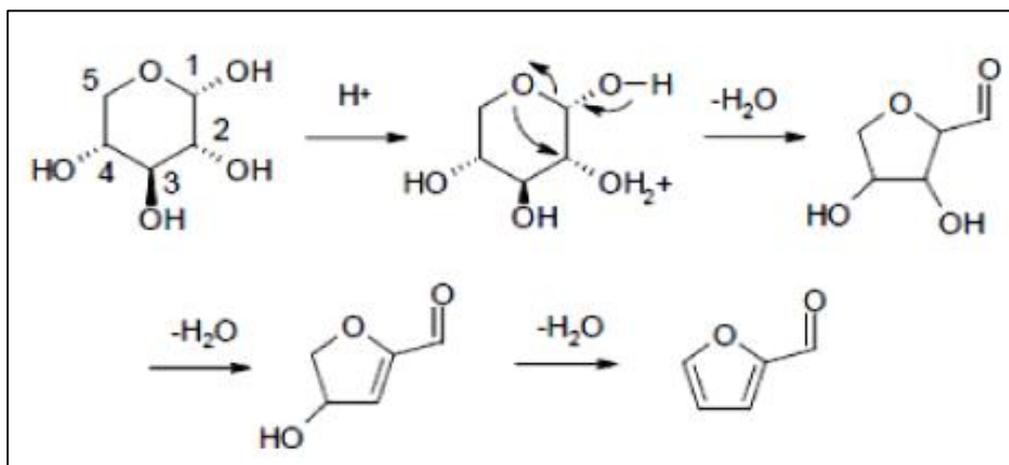


Figura I.18: Esquema propuesto por Antal et al 1991.

Para la segunda posibilidad de mecanismo de reacción, Zeitsch, (2000) propone el esquema de la figura I.19. Este mecanismo propuesto por Zeitsch implica dos eliminaciones, donde la primera eliminación 1,2 involucra a dos átomos de carbono adyacentes, y origina un doble enlace. La segunda eliminación, la 1,4 involucra a dos átomos de carbonos separados, conduciendo a la formación del anillo furánico. En el caso del mecanismo de Antal et al. (1991), antes descrito, el orden de las eliminaciones cambia.

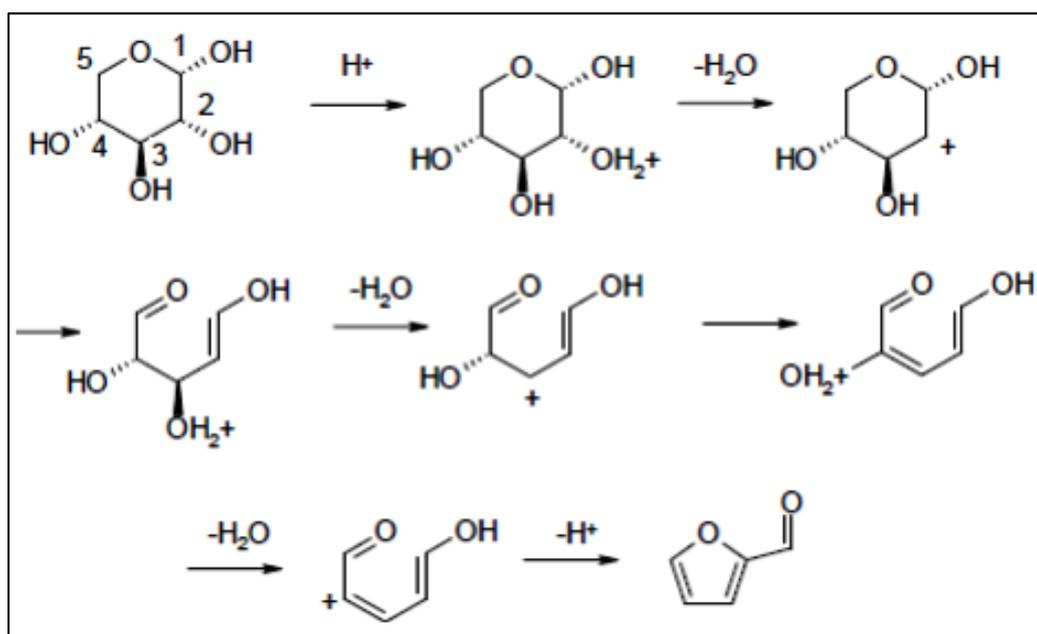


Figura I.19: Mecanismo de reacción según Zeitsch (2000).

A continuación, se presenta una revisión de antecedentes basado en trabajos recientes de diversos autores sobre procesos de obtención de furfural y utilización de diversas materias primas lignocelulósicas. Aunque el Proyecto de Tesis Doctoral está centrado en la obtención de furfural, se ha tenido siempre presente el potencial objetivo de que este proceso estuviese integrado en un esquema más amplio de Biorrefinería del Material Lignocelulósico. Estos procesos deben plantear diferentes estrategias y objetivos y combinar métodos para producir una utilización más eficiente de todos los componentes de madera (Yoon et al., 2012). En este sentido se puede plantear una disyuntiva entre la utilización de etapas de autohidrólisis o etapas de hidrólisis ácida que incidan en la solubilización, principalmente, de las hemicelulosas. Químicamente, la principal diferencia entre usar o no la reacción catalizada por ácidos es la diferente relación encontrada de xilosa monomérica y xilooligosacáridos en la fase líquida posthidrólisis. En

este sentido, el pretratamiento de la biomasa con ácido sulfúrico es el proceso más tradicional y por lo tanto, el que con mayor intensidad se ha estudiado en una amplia gama de sustratos incluyendo madera y plantas anuales (Parajo et al., 1994; Springer, 1985). En el caso de la prehidrólisis ácida, el principal componente disuelto con las maderas duras es el xilano, ya sea disuelto como xilosa monomérica o como xylooligómeros, mientras que los procesos de autohidrólisis liberan, principalmente, hemicelulosas en forma oligomérica (Testova et al., 2014).

Como norma general, unas intensidades altas de las variables de proceso provocan la eliminación completa de xilano (200 °C, 70 min de tiempo en régimen isotérmico), pero si se consigue una hidrólisis extensa del xilano y su descarboxilación, se forman cantidades crecientes de furfural a partir de xilosa a través de las reacciones de deshidratación (Leschinsky et al., 2009).

Zhang et al. (2010) plantea el uso de microondas para la conversión de biomasa lignocelulósica en furanos utilizando líquidos iónicos como disolventes. Concretamente, estudió la producción de 5-hidroximetilfurfural (HMF) y furfural a partir de biomasa lignocelulósica en líquido iónico en presencia de CrCl_3 bajo irradiación de microondas. Las materias primas utilizadas fueron madera de pino, tallo de maíz y paja de arroz. Este método es interesante por ser energéticamente eficiente y a su vez rentable la conversión de la biomasa en biocombustibles y productos químicos de base. En la figura I.20. se representa un esquema del proceso propuesto por Zhang.

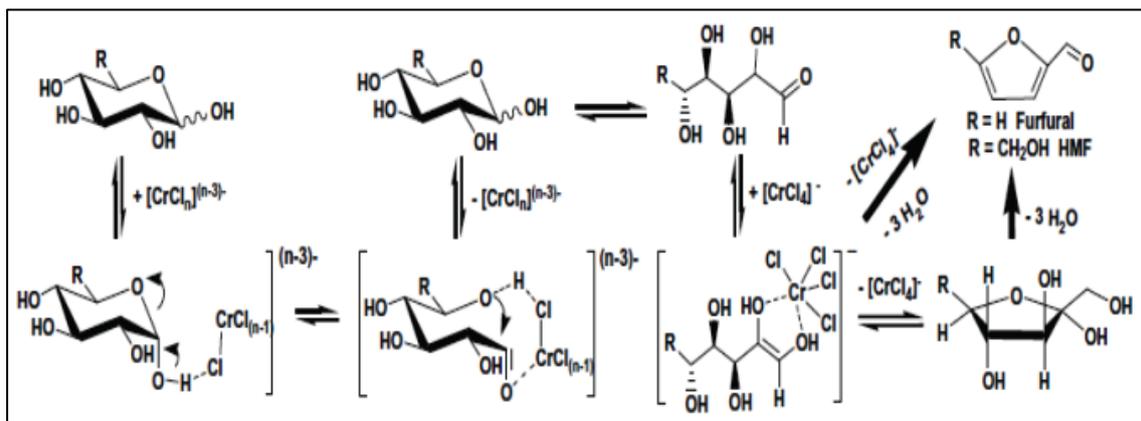


Figura I.20: Mecanismo de reacción de producción de HMF. (Zhang et al, 2010).

Los rendimientos obtenidos por Zhang et al., (2010) fueron de 45-52% para HMF y 23-31%, para furfural. Otros autores (Li et al., 2009) demostraron una conversión directa de la celulosa en HMF con el mismo método (líquidos iónicos bajo radiación de microondas (MI) en la presencia de CrCl_3) y obtuvieron un rendimiento del 62% postulando el esquema de reacción de la figura I.21.

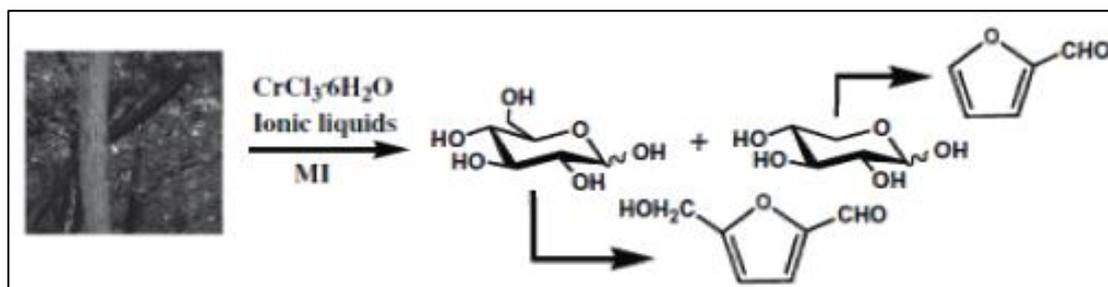


Figura I.21: Esquema de la reacción propuesta por Li et al., 2009.

Ese rendimiento del 62% se obtuvo después de la irradiación de la reacción a 400 W durante 2 min, lo que confirma la observación temprana de que la celulosa se convierte efectivamente en HMF en líquidos iónicos en presencia de CrCl_3 (Li et al., 2009). Cabe señalar que el rendimiento de furfural caía a 18% en ausencia de CrCl_3 , lo que sugiere que el CrCl_3 jugó un papel importante en la deshidratación selectiva del xilano. Destacar asimismo en esta metodología que la conversión a furfural y HMF fue rápida (de unos pocos minutos) y no se requirió tratamiento previo.

Oktay Yemis y Giuseppe Joe Mazza en 2012 publicaron en la revista *Bioresource Technology*, un estudio de la optimización de las condiciones de conversión catalizadas por ácido de paja de trigo en furfural, HMF, glucosa y xilosa. El estudio de optimización se basó en la metodología de análisis de superficie de respuesta utilizando como rangos de las variables de operación: temperatura de 140 °C a 200 °C, tiempo de residencia de 1 min a 41 min, y pH de 0,1 a 2,1. El análisis reveló que todas las variables independientes tenían una fuerte influencia en la obtención de furfural, HMF, xilosa y el rendimiento de glucosa, aunque el pH fue la variable de operación más importante. Los niveles máximos de rendimiento de furfural fueron del 51,3% del contenido de pentosas en la paja de trigo original, operando a 155 °C, pH de 0,6 y 31 min de tiempo de operación (Yemis y Mazza, 2012).

Sánchez et al. (2013) realizaron otro estudio de conversión de monómeros hemicelulósicos a furfural utilizando también microondas y diferentes ácidos como catalizadores. Se extrajeron hemicelulosas de mazorcas de maíz residuales mediante autohidrólisis y fueron los licores de la extracción los que se trataron con ácido sulfúrico y ácido clorhídrico como catalizadores, con el fin de obtener las condiciones óptimas para la producción de furfural. Las condiciones óptimas se determinaron utilizando diseños experimentales con variación de los niveles de operación de las variables independientes: concentración de catalizador, temperatura y el tiempo de reacción. Los resultados mostraron que la producción de furfural estuvo fuertemente influenciada por las tres variables de operación, aunque los rendimientos en furfural más elevados (37,06% respecto a las hemicelulosas totales contenidas en la materia prima inicial) se han alcanzado utilizando ácido clorhídrico como catalizador a la concentración de ácido intermedia dentro del rango de operación, la temperatura también intermedia media y el tiempo de operación elevado.

En este estudio, los hidrolizados de mazorcas de maíz con alto contenido en derivados hemicelulósicos se utilizaron como precursor principal, mientras que el ácido sulfúrico y ácido clorhídrico se utilizaron como catalizadores para mejorar la producción de furfural en un proceso que aplica radiación por microondas. Es un ejemplo de un proceso de obtención de furfural en dos etapas en el que la hidrólisis de las pentosas se produce en condiciones suaves, seguido por la deshidratación de la xilosa a furfural (Peleteiro et al., 2016). En general, estos procesos en dos etapas tienen la ventaja de conseguir mayores rendimientos frente a tecnologías de una sola etapa en los que la hidratación de los polisacáridos hemicelulósicos y deshidratación a furfural ocurren simultáneamente.

Las condiciones del diseño experimental fueron en un rango de temperaturas de 160 °C a 200 °C y tiempos de operación entre 1 y 5 min. Para las reacciones en las que se utilizó ácido clorhídrico como catalizador ácido los parámetros experimentales fueron de 0 a 4% (v/v) de concentración de catalizador. El diseño experimental en la que el H₂SO₄ se utilizó como catalizador, las concentraciones utilizadas fueron de (0 a 3%, v/v). El uso de catalizador mejoró considerablemente la producción de furfural hasta alcanzar 37,06% de rendimiento respecto al contenido inicial de hemicelulosas en las materias primas al valor intermedio de la temperatura, valor intermedio de la concentración de ácido clorhídrico y

valor más elevado del tiempo de reacción (180 °C, 5 min de tiempo de operación y 2% (v/v) como concentración de ácido, concretamente, ácido clorhídrico).

Resultados en la misma línea aportaron Riansa-Ngawong et al. (2011a), que encuentran además que la relación líquido sólido apenas tiene influencia en la producción de furfural a partir de hemicelulosa extraída de fibra deslignificada de palma. Encontraron un máximo de producción de furfural de 8,67 g/l (17,34% respecto a la hemicelulosa de la materia prima inicial) en unas condiciones de operación de 135 °C de temperatura, una concentración de H₂SO₄ del 5,7%, y 90 min de tiempo de operación utilizando también un proceso en dos etapas similar al anteriormente descrito.

Singh et al. (1984), obtuvieron unos rendimientos máximos en la producción de furfural del 11,5% (a partir de de bagazo de caña de azúcar) y del 10,9% a partir de cáscara de arroz utilizando una concentración del 0,4% de H₂SO₄ a una temperatura de 180 °C. Con la misma materia prima (cáscara de arroz), Mansilla et al. (1998) obtuvieron unos rendimientos en furfural entre el 10,5% y el 3,34.

También se han utilizado desechos de árboles como la palmera datilera mediante hidrólisis ácida con ácido sulfúrico. Hisahm et al., (2013) ensayaron diferentes concentraciones de ácido, temperaturas de operación y relaciones de líquido a sólido llegando a extracciones máximas de concentración de furfural de 1,114 g/m³ que se corresponden con un 53% de rendimiento en furfural respecto al contenido en hemicelulosas iniciales (14,54 % en peso) utilizando un 1,5 % de concentración en peso de H₂SO₄, una relación líquido/sólido de 50 ml/g y una temperatura de operación de 140 °C.

Wandian et al., (2012) utilizan también un catalizador ácido en la producción de furfural. En este caso, ácido fórmico, que de hecho es un subproducto del proceso de obtención furfural y que puede ser un catalizador eficaz para el primer paso de la deshidratación de xilosa en furfural. Se tuvieron en cuenta tres parámetros: la concentración de xilosa inicial (40-120g/L), temperatura de operación (170-190 °C) y la concentración de ácido fórmico (5-15 g/L) que se optimizaron en valores de concentración inicial xilosa, concentración de ácido fórmico y temperatura de reacción de 40g/L, 10g/L y 180 °C respectivamente. En estas condiciones, la concentración máxima

de furfural que se obtiene es con un rendimiento del 74% y selectividad del 78% respecto al contenido total de hemicelulosas en la materia prima.

Estos mismos autores han ensayado también la utilización de otros catalizadores ácidos para la deshidratación de xilosa a furfural, concretamente, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, postulando concentraciones óptimas de ambos ácidos de 8 g/L para unas concentraciones iniciales de xilosa de 40 a 120 g/L y temperaturas entre 155 °C y 180 °C, obteniendo unos rendimientos máximos en furfural en el rango entre el 62% y el 70 % respecto al contenido en hemicelulosas en la materia prima inicial.

Amiri et al. (2010), estudió la producción de furfural a partir de la paja de arroz con procesos en una y dos etapas encontrando unos rendimientos máximos de furfural del 5,9% y 11,8% (referidos a materia prima inicial total), respectivamente, en unas condiciones de operación de 150 °C de temperatura y un tiempo de operación de 300 minutos.

Sabrina Gütsch et al. (2012), utilizaron tres ácidos diferentes (ácido acético, oxálico y ácido sulfúrico) para determinar su actividad catalítica durante el tratamiento previo de la madera de *Eucalyptus globulus*, de forma comparada a un proceso de autohidrólisis, con el fin de extraer productos antes de la fabricación de pasta kraft y para reducir la precipitación de lignina en la etapa de pretratamiento. La utilización de ácido oxálico y ácido sulfúrico permite reducir la temperatura posterior de deslignificación, con un rendimiento mayor en comparación con el obtenido utilizando un proceso de autohidrólisis. La adición de ácido acético tiene similar efecto y por lo tanto disminuye el contenido de lignina insoluble en los hidrolizados.

Kenealy (2007), propone también la utilización de ácido oxálico en una etapa de prehidrólisis bajo la premisa de que el xilano se disuelve de forma selectiva y de que no existen evidencias de la degradación de la celulosa. Sin embargo, aunque los mecanismos de reacción de disolución de las hemicelulosas y las composiciones de los hidrolizados obtenidos por hidrólisis con ácido oxálico y con ácido sulfúrico fueron similares, se observó que el rendimiento en la extracción del xilano presente en la materia prima original es menor que con otros catalizadores ácidos.

También, y al igual que en el presente trabajo de Tesis Doctoral, algunos autores se han adentrado en el estudio de la optimización de los procesos de extracción de hemicelulosas por hidrólisis ácida. Por ejemplo, con *Eucalyptus grandis*, Canattieri et al. (2007), plantearon un proceso de optimización utilizando el análisis de superficies de respuesta para procesos llevados a cabo en reactores a escala piloto. Se estudiaron los efectos de la concentración de ácido, la temperatura y la relación de solución de residuo/ácido en la eliminación de hemicelulosa y por consiguiente, en la producción de azúcares (xilosa, glucosa y arabinosa), así como en la formación de subproductos (furfural, 5 hidroximetilfurfural y ácido acético).

Recientemente, la aplicación de ultrasonidos en procesos de extracción de hemicelulosas ha encontrado una atención creciente con distintas aplicaciones tecnológicas y productos farmacéuticos, biopolímeros, hidrogeles, derivados éster alquílicos, termoplásticos, xilitol y furfural (Hromádková y Ebringerová., 2008; Sun et al., 2004; Buranov y Mazza, 2010).

1.6.5. Furfural: Fuente de Productos Químicos y Combustibles.

Como se dicho, el concepto de Biorrefinería responde a la idea de un desarrollo sostenible y renovable que incluye la búsqueda y uso de nuevos recursos de biomasa lignocelulósica (Clark, 2007). La solución hacia esa sostenibilidad y renovabilidad de los recursos consiste en conseguir productos de muy alta calidad que los haga competitivos y dirigir la agricultura y la industria forestal hacia utilidades no alimentarias (energía, pasta celulósica, papel, productos químicos, tableros, tejidos, etc.) (Fernández, 1996; Alfaro et al., 2009; Feria et al., 2011; García et al., 2011), combinados con programas de obtención de biocombustibles, bioenergía y productos de base biológica.

En este sentido, el mayor interés de estudiar la producción de furfural a partir de biomasa lignocelulósica es el hecho de que utilizaría un recurso renovable. El furfural junto con el fenol y el etanol son los mayores productos comerciales o semi comerciales actualmente derivados de materiales hemicelulósicos. Estas materias primas, en el caso de materiales agro-industriales, tienen la ventaja adicional de tratarse de materiales de bajo costo pero de los que se pueden obtener productos finales de alto valor agregado (Denise et al., 2008).

El HMF y el furfural son componentes estratégicos para la producción de una variedad de componentes químicos útiles y obtener combustibles que puede ser producido a partir de fuentes renovables (Huber y Dumesic, 2006.) Y en la medida que la importancia de furfural y sus derivados se ha incrementado por sus amplias aplicaciones, crece la necesidad de contar con fuentes diversas de materias primas económicas renovables y siempre disponible para su producción y lo convierten también en un producto “diana” en el planteamiento de esquemas más amplios de Biorrefinería (Wankasi et al., 2011).

El furfural no es un producto químico de “uso reciente”. Se utiliza desde hace casi 100 años a medida que han ido emergiendo nuevas y más eficientes tecnologías del proceso de obtención y se han ido creando posibilidades de obtención de nuevos productos para una industria química preocupada de su dependencia en materia prima y energía proveniente de recursos no renovables. Además, ha aparecido la necesidad de cumplir los objetivos energéticos a nivel nacional y europeo que aparecen especificados en el Plan Nacional de Energías Renovables 2011-2020 (IDAE) y la reorganización a nivel mundial de la industria química que incluye la identificación de las mejores oportunidades para la síntesis de productos químicos de valor añadido a partir de biomasa, que complementarían económica y técnicamente la producción de combustibles y energía, aspectos que la ingeniería sostenible integra mediante consideraciones sociales, ambientales y económicas en los métodos de diseño de productos, procesos y sistemas de energía.

La producción de furfural es muy dependiente de la materia prima elegida. De ello dependen la determinación de las condiciones de operación y el rendimiento de la reacción. Lógicamente, conviene una materia prima con una cantidad de pentosanos adecuada. Como cifra orientativa, la producción industrial de furfural requiere un contenido mínimo de 15-20% de pentosanos y sólo alrededor de un tercio de los pentosanos en las materias primas acaba convirtiéndose en furfural (Zerbe y Baker, 1987; Yahyazadeh, 2011). Se ha descrito su obtención mediante hidrólisis ácida a partir de diversas materias primas que contienen celulosa como maderas, polvos de papel, residuos agrícolas como el bagazo, médula del bagazo, paja de arroz, paja de trigo, yute, etc. (Brand, 2011).

En la tabla I.5, se ha recopilado información sobre el contenido de pentosas en distintos residuos agrícolas y maderas expresados (O'Brien, 2006).

Tabla I.5: *Contenido de Pentosas de algunas materias primas de origen agrícola y forestal.*

TIPO RESIDUO	PORCENTAJE PENTOSAS
Mazorcas de maíz	35%
Cáscaras de Almendras	30%
Cáscara de Avena	29%
Semillas de algodón	28%
Paja de cebada	25%
Abedul	25%
Bagazo de caña de azúcar	25%
Girasol	25%
Paja de trigo	24%
Madera de Eucalipto	20%
Cáscara de arroz	17%
Arce	16%
Pino	8%

La producción mundial de furfural estaba en el entorno de las 200.000 t anuales (Kottke, 2006). Es hoy en día el único material de partida para la producción de casi todos los compuestos de furano o resina furánicas (De Jong Marcotullio, 2010) para los que se han descrito diversos campos de aplicación como productos químicos intermedios, productos farmacéuticos, fungicidas y conservantes, insecticidas, herbicidas, disolventes selectivos, y resinas y precursores de polímeros (Zeitsch, 2000; Marcotullio, 2011). Es ampliamente utilizado como un disolvente en la refinería de petróleo, para la purificación de aceites lubricantes, plásticos y resinas, para la fabricación de nylon 6 y nylon 66 (utilizado en la fabricación de paracaídas), es un compuesto importante en la industria de las fragancias y en la fabricación de cuero y en general, se utiliza ampliamente en las

industrias petroquímicas y químicas. El furfural se ha identificado como uno de los principales productos químicos "verdes" que se producen en las biorrefinerías. Se podría plantear incluso que un esquema de Biorrefinería que se centrara en la conversión de biomasa a pentosas y furfural, como un precursor de los combustibles líquidos, parece en muchas formas, ser un concepto más interesante a la del actual en base a etanol.

Los aspectos de rentabilidad económica arrojan un importante componente de incertidumbre sobre las posibilidades futuras de introducción de plantas de Biorrefinería en general y de producción de furfural en particular. El furfural, junto con muchos productos y co-productos de bio-refinerías, requiere para su obtención una técnica detallada y un análisis ambiental, económico e institucional, ya que los resultados económicos están sujetos a importantes suposiciones sobre el costo y la disponibilidad de las materias primas, el rendimiento de procesamiento, los precios unitarios de los productos vendidos, la inversión de capital requerida para comercial operaciones, y las economías de escala y la utilización de la capacidad para encontrar los fondos necesarios para probar una nueva tecnología. Todo ello aumenta la complejidad y el desafío de la tarea, especialmente con las pequeñas empresas de nueva creación. La presencia de grandes empresas químicas y tradicionales que habría de sustituir o reorientar los usos del petróleo y el gas, y la volatilidad de los mercados de petróleo se suma a los riesgos de bio-refinerías (Gravitis et al., 2000). Hay importantes factores estructurales, económicos y medioambientales que deben tenerse en cuenta en el desarrollo de las Biorrefinerías. Se enfrentan a algo más que problemas técnicos (Hermessec, 2004). Actualmente, las Biorrefinerías basadas en el furfural exigen grandes inversiones y todavía presentan riesgos tecnológicos. Su futura viabilidad depende en gran medida de los incentivos presentes y futuros, por lo que son necesarias políticas estables a largo plazo que contemplen el uso de la biomasa para asegurar la viabilidad de las prácticas (Maireles-Torres, 2016).

Actualmente, existe un considerable esfuerzo de investigación y desarrollo en curso en América del Norte y Europa centrado en el estudio de las vías de conversión de desechos agrícolas, y en general materiales lignocelulósicos, en productos bioquímicos y es importante y rentable participar en esta actividad.

II OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO



Universidad
de Huelva

II.1. Objetivos

El concepto de Biorrefinería de los materiales lignocelulósicos se ha venido desarrollando en los últimos años. Tecnológicamente o desde el punto de vista de investigación, este desarrollo se ha abordado con distintos enfoques. Por ejemplo se ha hecho énfasis en el estudio o evaluación de cultivos energéticos con vistas a la producción de biomasa ya sea para energía o como materia prima lignocelulósica para otros usos, en la obtención de bioetanol o biocombustibles centrados en su utilización como combustibles para automoción, el tradicional sector de la pasta celulósica y el papel y de forma muy intensa en múltiples procesos y productos aplicados o derivados sobre las distintas fracciones del material lignocelulósico: la celulosa, hemicelulosa y lignina.

En este último ámbito, de las posibilidades de la utilización de la biomasa de forma fraccionada para obtener una amplia diversidad de productos químicos, se enmarca el motivo del presente trabajo de Tesis Doctoral, focalizado un producto químico básico de amplio consumo como es el furfural y partiendo de unas materias primas lignocelulósicas de amplia disponibilidad en España como son la madera de eucalipto y la paja de trigo.

II.1.1. Objetivo Principal.

Así, el objetivo principal de esta Tesis Doctoral es la evaluación, modelización y optimización de procesos alternativos para la producción de furfural a partir de una materia prima industrial (*Eucalyptus globulus*) y otra residual (paja de trigo) mediante autohidrólisis, hidrólisis ácida por etapas y extracción alcalina en frío previa de hemicelulosas.

El trabajo se enmarca en una de las Líneas de Investigación del Área de Ingeniería Química de la Universidad de Huelva adscrita a sendos Programas Oficiales de Postgrado (Máster) de los que son partícipes los Directores de la Tesis Doctoral en la Universidad de Huelva: “Tecnología Medioambiental” y “Formulación y Tecnología del Producto: Aplicaciones en la Industria Química, Agroalimentaria y Farmacéutica” y del Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Industrial de la Escuela de Doctorado de la Universidad de Huelva. Hay que indicar que el segundo Título de Máster indicado, bajo cuyo amparo se iniciaron los Trabajos de esta Tesis Doctoral ya no existe y ha sido

sustituido por el Máster Oficial en Ingeniería Química, uno de cuyos itinerarios viene a sustituir al Máster en Formulación y Tecnología del Producto.

Financiera y conceptualmente, se inició bajo el amparo de los Proyectos del Ministerio de Ciencia e Innovación: **Producción y biorrefinería de especies vegetales de alto rendimiento en biomasa. Tecnologías limpias de fraccionamiento. AGL2009-13113-C03-01 (Subprograma FOR)**, y del Proyecto de Investigación de Excelencia de la Consejería de Economía, Innovación y Empresa de la Junta de Andalucía: **Valorización de la recuperación de suelos mediante el reciclaje de residuos orgánicos y la obtención de biomasa con fines energéticos** (en colaboración con IRNAS-CSIC) que han tenido continuidad en otros Proyectos de Investigación: Uno, un Proyecto de Investigación de Excelencia de la Consejería de Economía, Innovación y Empresa de la Junta de Andalucía: **Procesos de biorrefinería alternativos e integración de plataformas química y termoquímicas para el fraccionamiento sostenible de cultivos energéticos** (con vigencia entre febrero de 2014 y febrero de 2019) y otro, un Proyecto de Investigación del Ministerio de Economía y competitividad (Subdirección General de Proyectos de Investigación): **Estudio de secuencias de tratamientos termoquímicos para la optimización de biorrefinería para cultivos de rápido crecimiento y residuos agrícolas** (con vigencia entre enero de 2014 y diciembre de 2016).

Fundamental ha sido también la participación del Grupo de Investigación en el Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario, CeIA3, del que es partícipe la Universidad de Huelva a través de la financiación del contrato para Técnico de Laboratorio de Investigación y Control Agroalimentario de la Universidad de Huelva y Plan Propio de la Universidad de Huelva.

Ha sido también importante, en lo que a disposición de materias primas se refiere y relación de los trabajos de esta Tesis Doctoral con otros dentro del mismo ámbito de la “Biorrefinería”, la simultaneidad de los trabajos, en el Grupo de Investigación, derivados del Proyecto: **Caracterización energética de las distintas fuentes de biomasa utilizadas por el grupo ENCE para la producción de energía en Huelva**, financiados por el Grupo Empresarial ENCE y con un entronque muy directo, el Proyecto: **Acuerdo de colaboración entre la empresa ACCIONA INFRAESTRUCTURAS, S.A. y el organismo de investigación Universidad de Huelva en el marco del Proyecto CENIT-E “BIORREFINERÍA SOSTENIBLE” (acrónimo BIOSOS)**, que ha proporcionado

también buena parte de la cobertura financiera de estos trabajos en relación con el potencial interés empresarial de los mismos.

II.1.2. Objetivos Específicos.

Se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- O.1.** Estudio de la situación actual y evolución del sector de producción de furfural. Análisis previo y revisión de procesos industriales y en fase de investigación y materias primas utilizadas. Selección de las materias primas más idóneas en España.
- O.2.** Caracterización físico-química de una materia prima industrial lignocelulósica como *Eucalyptus globulus* y un material residual lignocelulósicos como la paja de trigo mediante la aplicación de normas específicas internacionales.
- O.3.** Optimizar las principales variables de operación (temperatura) en tecnologías de tratamientos hidrotérmicos en condiciones no isotermas para la obtención de productividades elevadas en furfural en fase líquida a partir de *Eucalyptus globulus* y paja de trigo.
- O.4.** Optimizar las principales variables de operación en tratamientos hidrotérmicos en condiciones isotermas para la obtención de productividades altas de Furfural en fase líquida de *Eucalyptus globulus* y paja de trigo.
- O.5.** Optimización de las condiciones de operación en el proceso de extracción por hidrólisis ácida diluída de compuestos hemicelulósicos de paja de trigo y *Eucalyptus globulus* .
- O.6.** Proceso de extracción de hemicelulosas a partir de la paja de trigo y *Eucalyptus globulus* mediante extracción alcalina en frío.

II.2. Plan de Trabajo

Para conseguir la optimización tecno-económica de las fuentes de biomasa lignocelulósica seleccionadas se hace necesario un estudio de la secuenciación en el aprovechamiento fraccionado del material lignocelulósico. En el presente epígrafe del Plan de trabajo se titulan los estudios realizados encaminados a la selección de materias primas y revisión de los procesos y condiciones de estos que permitiesen una mayor obtención de furfural. Para ello, se utilizaron resultados propios y de experiencias previas realizadas en el grupo así como los antecedentes bibliográficos que orientan hacia la utilización de métodos de extracción de hemicelulosas mediante métodos hidrotérmicos, ácidos y alcalinos, su posterior evaluación y modelización para así obtener la mejor secuenciación y optimización.

En este sentido, el plan de trabajo se dividirá en los siguientes apartados:

1. Criterios de selección y descripción de las materias primas y su caracterización química.
2. Optimización de la concentración de furfural a partir de *Eucalyptus globulus* y Paja de Trigo mediante autohidrólisis No isoterma.
3. Optimización de la obtención de Furfural mediante el proceso de autohidrólisis isoterma de la paja de trigo.
4. Optimización de la producción de Furfural mediante autohidrólisis isoterma de *Eucalyptus globulus*.
5. Optimización de las condiciones de operación en el proceso de extracción por hidrólisis ácida diluida de compuestos de degradación hemicelulósicos de paja de trigo
6. Optimización de la producción de Furfural a partir de *Eucalyptus globulus* por hidrólisis ácida en dos etapas
7. Proceso de extracción de hemicelulosas a partir de la paja de trigo mediante extracción alcalina en frío
8. Proceso de extracción de hemicelulosas a partir del *Eucalyptus globulus* mediante extracción alcalina en frío.

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Universidad
de Huelva

III.1. Descripción y Selección de las Materias Primas

La selección de las materias primas más idóneas para la producción de furfural ha sido el punto de partida en la realización de este trabajo de Tesis Doctoral. Por un lado, se pretendía su selección desde un punto de vista de la mayor potencialidad en cuanto a composición en hemicelulosas susceptibles de su transformación en furfural, pero por otro, se ha tenido en cuenta la disponibilidad en nuestro país y sus posibilidades de utilización industrial. Así en la tabla III.1 se muestra la producción y generación en España de residuos agrícolas entre los años 2012-2015. Los valores que presentan dicha tabla, fueron tomados del último Anuario de Estadística Agrario.

Tabla III.1: Producción de materiales agrícolas 2012-2015.

CEREAL	2013			2014			2015		
	Superficie (x 1000ha)	Producción kt/año	Rendimiento kt/ha-año	Superficie (x 1000ha)	Producción kt/año	Rendimiento kt/ha-año	Superficie (x 1000ha)	Producción kt/año	Rendimiento kt/ha-año
Trigo blando	1.526,2	5.646,6	3,7	1.231,2	3.403,3	2,8	1.448,2	4.883,9	3,4
Trigo duro	531,7	1.184,8	2,2	541,6	1.401,5	2,6	487,2	952,5	2,0
Trigo total	2.057,9	6.831,4	3,3	1.772,8	4.804,8	2,7	1.935,4	5.836,4	3,0
Cebada 6 carreras	607,8	1.713,5	2,8	486,0	1.008,8	2,1	450,3	1.003,6	2,2
Cebada 2 carreras	2.879,2	9.556,2	3,3	2.538,8	6.287,1	2,5	2.421,6	7.117,0	2,9
Cebada total	3.487,0	11.269,7	3,2	3.024,8	7.295,9	2,4	2.871,9	8.150,6	2,8
Avena	505,5	1.188,3	2,4	561,2	923,9	1,6	538,6	1.017,3	1,9
Centeno	111,5	283,2	2,5	132,2	180,7	1,4	135,8	274,7	2,0
Triticale	54,5	136,2	2,5	61,0	138,5	2,3	63,9	138,7	2,2
Cereales de Otoño/Invierno	6.216,4	19.708,8	3,2	5.552,0	13.343,8	2,4	5.545,6	15.417,7	2,8
Maíz	371,9	3.718,0	10,0	348,9	3.515,6	10,1	311,9	3.293,7	10,6
Sorgo	6,8	22,4	3,3	7,5	32,8	4,4	7,3	32,6	4,5
Arroz	95,5	635,7	6,7	119,2	913,8	7,7	122,5	926,4	7,6
Total cereales de primavera	474,2	4.376,1	9,2	475,6	4.462,2	9,4	441,7	4.252,7	9,6
Total cereales	6.690,5	24.084,9	3,6	6.027,6	17.806,0	3,0	5.987,3	19.670,4	3,3
Total cereales excluido arroz	6.595,1	23.449,2	3,6	5.908,4	16.892,2	2,9	5.864,8	18.744,0	3,2

En las tablas III.2 y III.3, se ha realizado una amplia recopilación sobre caracterización de materias primas lignocelulósicas a partir una exhaustiva búsqueda bibliográfica. Para una mayor utilidad de la información y una mayor eficiencia a la hora de analizar este informe, se presentan horquillas de variación de cada constituyente estructural (celulosa, hemicelulosa y lignina) para los diversos materiales lignocelulósicos. Las cantidades expresadas son porcentajes respecto a materia prima seca.

Tabla III.2: Caracterización de biomasa lignocelulósica.

Biomasa Lignocelulósica	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Abeto	41 a 45	11 a 27	27 a 29
Pino	41 a 56	13 a 27,2	20 a 32,4
Abedul	41,0	36,2	18,9
Álamo	41,7 a 53,3	20,2 a 28,7	15,5 a 29,3
Arce	44,1 a 45,5	29,2	22,3 a 24
Eucalyptus globulus	41,7 a 54	16 a 36,6	17,9 a 29,3
Populus	36,3 a 48	19 a 33,3	17 a 24
Roble	38,9 a 50	22 a 35,9	21 a 32
Algodón	89,0-95	2-5,0	0.0-0.9
Paja de Avena	26,6 a 37	27 a 38	16 a 21,4
Bagazo caña azúcar	32 a 44	27-37,5	10 a 24
Cáñamo	37,7-47,6	16,7-32,4	14,4-22,1
Cardo	31,1	12,2	17-22,1
Paja de trigo	29 a 55,4	20,8 a 36,5	16 a 21
Sarmientos de vid	35,6	39,2	23,4
Tallos de algodón	42,3	30,6	21,5
Tallos de sorgo	41,5	24,4	15,6
Tallos de girasol	33,8 a 42,1	30,0 a 40,4	13,4 a 19,9
Paja de arroz	28 a 36	23 a 28	12 a 16
Paja de centeno	33 a 35	27 a 30	16 a 19
Bambú	26 a 43	15 a 26	21 a 31
Esparto	32 a 44	27 a 32	19 a 24
Hierba elefante	26 a 43	24	23,9
Lino	43 a 47	24 a 26	21 a 23
Kenaf	31 a 39	22 a 23	15 a 19
Yute	44,5 a 53	18 a 21	21 a 26
Hojas de Abacá	60,8	15 a 17	8,8
Hojas de Sisal	43 a 56	21 a 24	7 a 9
Linters de algodón	80 a 85		1 a 3
Podas del olivar	41	28	17,6
<i>Arundo donax</i>	30,5		15,8 a 22
<i>Hibiscus cannibus</i>	40		13,4
<i>Miscanthus sinensis</i>	39,5	19,9	
Paulownia	34,2 a 48,3	22,7 a 31,4	22,1 a 27,2
Leucaena	38	38,3	24,8
Tagasaste	38,9	41,4	19,8

Nimz y Castem, 1986; Fan et al., 1987; Hotzapple, 1993; Schaffeld, 1994; Torget y Hsu, 1994; Vazquez et al., 1997; Faix, 1989; Pan et al., 2005; Feria et al., 2011; Egues et al., 2013; Dorez et al., 2014; Fiore et al., 2014.

En la tabla III.3 se han agrupado algunos de estos datos sobre composición de diferentes materiales lignocelulósicos residuales o secundarios en cuanto a los contenidos en lignina y polisacáridos (Kumar et al., 2009; Jorgensen et al., 2007).

Tabla III.3: Contenidos en celulosa, hemicelulosa y lignina en los principales materiales residuales.

Residuos de Biomasa Lignocelulósica	Celulosa %	Hemicelulosa %	Lignina %
Maderas duras	40 - 55	24 - 40	18 - 25
Maderas blandas	45 - 50	25 - 35	25 - 35
Cáscaras de frutos secos	25 - 30	25 - 30	30 - 40
Mazorcas de maíz	45	35	15
Herbáceas	25 - 40	35 - 50	10 - 30
Papel	85 - 99	-	0 - 15
Paja de trigo	30	50	15
Hojas	15 - 20	80 - 85	-
Fibras de semillas de algodón	80 - 95	5 - 20	-
Papel de periódico	40 - 55	25 - 40	18 - 30
Residuos de papel de pastas químicas	60 - 70	10 - 20	5 - 10
Sólidos de tratamientos primarios de aguas residuales	8 - 15	-	-
Estiércol	1,6 - 4,7	1,4 - 3,3	2,7 - 5,7
Algas costeras	25	35,7	6,4
<i>Panicum virgatum L.</i> (switchgrass)	45	31,4	12
Purines	6	28	-

Sun y Cheng S., 2002.

Del análisis de la información anterior pueden extraerse diversas conclusiones, algunas de ellas ya bien conocidas. Por ejemplo, la madera de eucalipto (y las frondosas o maderas duras en general) presentan un mayor contenido en hemicelulosas y menor contenido en lignina que la madera de las coníferas. Esto, unido a tratarse del principal cultivo de la industria forestal en España, hace que sea un material de elección o referencia a considerar en este Proyecto de Tesis Doctoral. Por su mayor contenido en hemicelulosas y por tanto su mayor contenido en xilano (principal polímero constituyente de las hemicelulosas) cabe esperar un mayor rendimiento en azúcares monoméricos tipo pentosa, fundamentalmente xilosa y dado que este azúcar sería el principal precursor de los productos de degradación como el furfural y 5 hidroximetilfurfural, el eucalipto es un material de elección frente a otras especies madereras tipo conífera. Las coníferas tienen un mayor porcentaje de hemicelulosas tipo manano. También es bien conocido que

aunque las frondosas tienen un contenido en lignina menor que el de las coníferas, predominan las unidades tipo siringilo, en principio, más fáciles de despolimerizar. Este detalle es particularmente importante en los procesos de deslignificación organosolv con disolventes orgánicos, en los que está bien establecida la mayor dificultad para llevarla a cabo en maderas de coníferas (se precisan temperaturas superior a 200°C) que en maderas de frondosas (pueden funcionar en el entorno de los 180-185°C). Podrían pensarse también en este detalle para apoyar la más fácil despolimerización de la lignina mediante procesos pirolíticos. Ello debería descartar materiales con un mayor contenido en unidades guayacilo en la fracción polifenólica como podría suceder con las coníferas, o en general con materias primas con un mayor contenido en estas unidades. Por otro lado, a las temperaturas habituales de la pirólisis (500-600°C) esto debería ser algo poco relevante como si lo es en procesos de extracción o deslignificación en húmedo con disolventes orgánicos. Este es un aspecto que está poco evaluado (o no lo está) para otros materiales anuales y/o residuales.

Para otros materiales agrícolas, es más difícil extraer conclusiones. Pensamos que no existe una información suficiente sobre su caracterización y comportamiento a los distintos tipos de hidrólisis. Los tallos de girasol y sarmientos de vid tienen un importante contenido en hemicelulosas, lo que hacía postularlos como materiales, a priori, interesantes de investigar. Los sarmientos de vid tienen además una producción importante, igual que los restos de olivar y la paja de cereales, y sus contenidos en hemicelulosa, a priori, están en los rangos medios de composición respecto a otras especies. En el Grupo de Investigación se han realizado experiencias diversas en los últimos años sobre comportamiento ante la autohidrólisis de diversos materiales. También muchos otros grupos, pero con la orientación principal de la preservación de las fracciones hemicelulósicas.

En la tabla III.4., se presenta una breve recopilación o clasificación de los diferentes monómeros constituyentes de las hemicelulosas extraída de las mismas fuentes bibliográficas anteriores y alguno adicional. como en las tablas anteriores la composición se presenta en porcentaje del monómero en cuestión en peso seco del material lignocelulósico.

Tabla III.4. Composición de las hemicelulosas en los materiales lignocelulósicos.

Biomasa Lignocelulósica	Xilosa (%)	Manosa (%)	Galactosa (%)	Arabinosa (%)	Grupos Acetilo (%)	Ácidos Urónicos (%)
<i>Picea glauca</i>	6,8 - 9,1	11 - 12	1,2 - 1,9	1,1 - 1,6	1,2 - 1,3	3,6 - 4,4
<i>Picea mariana</i>	6	9,4	2	1,5	1,3	5,1
<i>Picea rubens</i>	6,2	12	2,2	1,4	1,4	1,7
<i>Pseudotsuga</i>	2,8	11	4,7	2,7	0,8	2,8
<i>Picea abies</i>	5,6 - 7,6	9,5 - 13,6	2,3 - 2,8	0,5 - 1,4	1,2 - 2,5	1,4 - 5,3
<i>Larix decidua</i>	5,1 - 6,3	11 - 11,5	2 - 6,1	2 - 2,5	1,4	2,2 - 4,8
<i>Pinus radiata</i>	6,2 - 6,5	9,5 - 12	2,8 - 3,3	2,1 - 2,7	1,9 - 2	2,5 - 5,1
<i>Pinus resinosa</i>	7,9 - 9,3	7,4 - 10,7	1,8 - 2	2 - 2,4	1,2	6
<i>Pinus rigida</i>	6,6	9,8	1,4	1,3	1,2	1,4
<i>Pinus sylvestris</i>	7,6	10 - 12,4	1,9 - 3,1	1,5 - 1,6	1,3	5 - 5,6
<i>Pinus taeda</i>	6,5 - 6,8	10,5 - 11	2,3 - 2,4	1,5 - 1,7	1,1	3,8
Abedul	20 - 26	1,8 - 3,6	0,6 - 1,3	0,3 - 0,6	3,3 - 4,4	4,2 - 6,3
Álamo	14,7 - 21,2	2,1 - 3,5	0,8 - 2	0,4 - 1,3	3,2 - 3,9	3,1 - 5,2
Arce	15 - 19	2,3 - 3,3	1,6 - 2,1	0,5 - 1	2,9 - 3,8	3,5 - 4,4
<i>Eucalyptus globulus</i>	18 - 21,5	0,7	2,5	1,1 - 1,8	3,3 - 7,3	1,8
<i>Fagus sylvatica</i>	19 - 21,7	0,9 - 2,1	0,8 - 1,4	0,5 - 0,9	3,9 - 4,3	4,8 - 5,9
Ulmus	12 - 15,1	2,4 - 3,4	0,9	0,4 - 0,6	3 - 3,9	4,6 - 4,7
<i>Quercus falcata</i>	19 - 21,7	2 - 2,4	1,2 - 2,1	0,4 - 1,6	3,3	4,5
Bagazo caña	21,5	0	0	2,7		
Cascarilla arroz	12,3	2,7	0,1	2,6		
Paja cebada	15	1,3	1,7	4		
Tallos maíz	13 - 21,1	0-0,25	0,7-0,8	2,8-3,7	3,6	4,4
Zuros maíz	29,1	0	0	2,8		
Paja de arroz	13	1,6	0,4	4		
Paja de sorgo	15	0,8	0,2	3		
Paja de trigo	16,9 - 18,5	0 - 0,7	0,7 - 2,2	1,6 - 2,1	2,4	2,2
Tallos de girasol	23,9			0,4	4,3	
Leucaena	15,7			1,5	3,3	
Paulownia	18,3			1,1	3,3	
Tagasaste	19,9			0,7	4,4	

Blanch y Wilke, 1983; Fengel y Wegener, 1984; Holtzapple, 1993a; Schaffeld, 1994a; Tortosa et al., 1995; Eberhardt y Young 1996. Dorez et al. 2014; Tripti Singh et al., 2013; Ebringerova et al., 2005; Garrote et al., 2001; Garrote et al., 1999; Caparrós et al., 2008.

A la vista de toda la información anterior, se han resumido los datos de producción de las diferentes materias primas de acuerdo al último Anuario de Estadística Agrario 2015, esta es una información relevante, que debe tenerse en cuenta para prever una fácil disponibilidad de los materiales. Si además, se tiene en cuenta también su composición en hemicelulosas y lignina, observamos que el sarmiento de vid presenta uno de los más altos porcentajes en lignina y en hemicelulosas. También los tallos de girasol. La paja de cereales y podas de olivo tienen unos contenidos en lignina menores (siempre usando el eucalipto como material de referencia).

Así, en el planteamiento a priori de materias primas a estudiar en este trabajo de Tesis Doctoral, nos propusimos, por orden, la evaluación de eucalipto, sarmientos de vid, tallos de girasol (la producción es menor y estacional, lo que dificulta su disposición), paja de cereales (es el residuo agrícola más abundante) y podas del olivar. El género *populus* es otro cultivo industrial importante en España del que se podrían hacer estudios comparativos con otras variedades forestales cultivadas (eucalipto).

La posibilidad de evaluación de residuos de coníferas (aserraderos, fábricas de muebles...), es también interesante y hay que tener en cuenta lo importante de sus producciones. Aunque los contenidos en lignina son importantes, la fracción de hemicelulosas, y sobre todo, de xilano, es la más baja, por lo que no se planteó su estudio a priori.

III.2. Caracterización de las Materias Primas

La Caracterización química de las materias primas, se ha llevado básicamente a cabo siguiendo normas internacionales, concretamente las de la Asociación Americana de Fabricantes de Pasta y Papel, TAPPI. Se ha incluido aquí una breve reseña metodológica de las principales normas internacionales para las distintas caracterizaciones con ánimo de ordenar estas cuestiones metodológicas que aparecen en las publicaciones de forma dispersa y no siempre completas, en la medida que a menudo se hacen referencia a otras publicaciones para no recurrir reiterativamente a su exposición.

Tabla III.4. Normas y procedimientos utilizados en la caracterización de las materias prima.

Test	Norma o Procedimiento
Humedad	Tappi T 257 cm-07
Solubilidad en sosa	Tappi T 212 om-07
Solubilidad en agua	Tappi T 257 cm-02
Determinación del contenido de cenizas	Tappi T211 om-07
Extraíbles con etanol-benceno	Tappi T 204 cm-07
Lignina	Tappi T 222 om-06
Holocelulosa	Método de Wise et al., 1964
α -celulosa	Tappi T 203 cm-09

III.2.1. Acondicionamiento de la Materia Prima.

Las muestras de material lignocelulósico (MLC) fueron astilladas a un tamaño de 5.0 cm aproximadamente para que de esta forma facilitar su posterior molienda.

Dichas astilla fueron sometidas a una molienda en frío, para evitar alteraciones en los componentes del material, siendo molidas durante un tiempo aproximado de 4 minutos, utilizando un triturador convencional que consigue tamaños de fibras 0,2 y 1 cm de longitud. Se seleccionaron muestras tamizadas a través de una luz de malla de 0,60 mm, se acondicionaron contenedores para secarlas a temperatura ambiente, homogeneizando diferentes lotes y posteriormente fueron almacenadas.

III.2.2. Determinación del Poder Calorífico.

Para determinar el poder calorífico, se redujo el tamaño de muestra en un molino de laboratorio IKA MF10, utilizando un tamiz de salida con una luz de malla de 1 mm, y se almacenaron en bolsas de plástico herméticas para mantener estable su humedad. El poder calorífico a volumen constante en base húmeda se determina por combustión de la materia prima en un calorímetro Parr 3600 automatizado, mediante la aplicación de la Norma CEN/TS 14918:2005.

III.2.3. Caracterización de Polisacáridos Mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAE).

Para la caracterización química del material lignocelulósico se realiza la denominada Hidrólisis Ácida Cuantitativa (HAC).

Se parte de un Material lignocelulósico libre de extractos. Una primera etapa utiliza disolución de H_2SO_4 al 72 % para romper los polisacáridos a oligómeros. Para ello se toman 0.5 gramos de materia libre de extractos y de humedad conocida (secando a 105 % hasta peso constante), molida a un tamaño de partícula inferior a 0.5 mm, que se añaden a 5 ml de disolución del ácido al 72 %, manteniéndose en un baño de agua a 30 ± 3 °C con agitaciones periódicas durante una hora.

Pasado ese tiempo y en una segunda etapa que rompe los oligómeros a monómeros, se utiliza disolución de H_2SO_4 al 4% adicionando agua hasta 148.7 g. Se cierran los frascos y se introducen en un autoclave a 121 °C y 2.0 atm durante 1 hora. Se enfrían los frascos y la disolución se filtra en una placa de poro número 3, obteniendo una fase sólida que permitirá cuantificar la lignina Klason, y una fase líquida que será analizada mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución, para determinar su concentración en azúcares (glucosa, xilosa y arabinosa) y ácido acético. La determinación cromatografía se llevo a cabo en un cromatógrafo Agilent 1100 CLAE equipado con una columna de resina de intercambio iónico Aminex HPX-87H. A partir de los datos de estas concentraciones, mediante correcciones estequiométricas y teniendo en cuenta la descomposición de azúcares, se puede calcular el contenido de los polímeros que se hidrolizaron para dar lugar a los monómeros medidos en la muestra analizada.

III.2.4. Caracterización de *Eucalyptus globulus*.

Con la metodología expresada, en los apartados III.1., III.2 y III.3 se ha caracterizado el *Eucalyptus globulus*. Mediante CLAE, se ha determinado la composición porcentual respecto a material prima inicial en base seca de los respectivos polisacáridos celulósicos (glucano) y los más importantes hemicelulósicos (xilano y arabano). Se ha determinado también la composición en grupos acetilos por la especial incidencia de estos grupos sobre el mecanismo de hidrólisis posterior. Los resultados se indican en la tabla III.5, estos son valores medios de un total de al menos 3 replicados en los que la diferencia entre los replicados fue menor del 5% (entendida como rango de variación respecto al valor central de los ensayos). En dicha tabla, se compara los resultados obtenidos en el presente trabajo con los resultados obtenidos por otros autores en la determinación de la composición del *Eucalyptus globulus*.

Tabla III. 5: Composición del *Eucalyptus globulus* en porcentaje en peso referido al material seco (s.m.s.).

<i>Eucalyptus globulus</i>							
Test, % m.p.s.	Presente estudio	Garrote and Parajó, 2002	Garrote et al., 2003	López et al., 2008	Lezchynsky et al., 2009	Rencoret et al., 2011	Miranda et al., 2013
Solubilidad en NaOH 1%	13,11 ± 1,6	12,4	-	-	-	-	6,5
Extraíbles con etanol-benceno	2,7 ± 0,1	1,2	-	-	1,7	0,6	1,3
Cenizas	0,73 ± 0,1	-	-	0,5	0,4	0,4	12,1
Glucano	42,8 ± 2,4	46,3	46,8	46,8	41,7	46,1	68,4
Xilano	17,1 ± 1,4	16,6	16,0	23,9	15,3	17,1	23,2
Arabano	0,7 ± 0,1	0,5	-	0,4	0,4	0,8	2,7
Grupos acetilos	3,5 ± 0,2	3,5	-	4,3	3,3	-	-
Lignina soluble	6,84	-	-	-	-	-	-
Lignina Klason	21,2 ± 1,7	22,9	17,9 - 23,3	19,9	22,9	19,8	26,6
Holocelulosa	78,03	-	66,9	-	-	-	-
α -celulosa	42,78	-	46,8	-	-	-	-
Hemicelulosa	35,25	-	36,6	-	-	-	-

III.2.5. Caracterización de la Paja de Trigo.

Con la misma metodología utilizada en el apartado anterior, se ha caracterizado la paja de trigo utilizada. Los resultados se indican en la tabla III.6, estos como en el caso del eucalipto, son valores medios de un total de al menos 3 replicados en los que la diferencia entre los replicados fue menor del 5% (entendida como rango de variación respecto al valor central de los ensayos) y se comparan con los obtenidos por otros autores.

Tabla III. 6: Composición de la paja de trigo en porcentaje en peso referido al material seco (s.m.s.).

Paja de Trigo				
Test, % m.p.s.	Presente estudio	Pan and Sano, 2005	Jiménez et al., 1990; 2005; 2006	Scachaffield, 1994 y Montané et al., 1998
Solubilidad en NaOH 1%	13,11 ± 1,6	12,4	-	-
Extraíbles con etanol-benceno	2,7 ± 0,1	1,2	-	-
Cenizas	0,73 ± 0,1	-	-	0,5
Glucano	42,8 ± 2,4	46,3	46,8	46,8
Xilano	17,1 ± 1,4	16,6	16,0	23,9
Arabano	0,7 ± 0,1	0,54	-	0,37
Grupos acetilos	3,5 ± 0,2	3,54	-	4,3
Lignina soluble	6,84	-	-	-
Lignina Klason	21,2 ± 1,7	22,9	17,9 - 23,3	19,9
Holocelulosa	78,03	-	66,9	-
α -celulosa	42,78	-	46,8	-
Hemicelulosa	35,25	-	36,6	-
Glucano	30,61	-	-	-
Xilano	21,36	-	-	-
Arabano	2,01	-	-	-
Grupos acetilos	1,74	-	-	-

III.2.6. Caracterización de los Tallos de Girasol.

Con la misma metodología expresada, en los apartados anteriores, se muestran los resultados de caracterización de los tallos de girasol utilizados (tabla III.7).

Tabla III. 7: Composición de los tallos de girasol en porcentaje en peso referido al material seco (s.m.s.).

Test, % m.p.s.	Tallos de Girasol						
	Presente estudio	Muestra de médula	Jimenez et al., 1990; 1993; 2006	López et al., 2005. Muestra Integral	López et al., 2005. Muestra Desmedulada	Khristova et al., 1998. Muestra Integral	Khristova et al., 1998. Muestra Desmedulada
Solubilidad en NaOH 1%	18,7	55,6	47,8 - 48	50,4	42,2	44,9	30,1
Extraíbles con etanol-benceno	2,67	-	4,07	-	-	-	-
Cenizas	10,62	-	7,9	-	-	-	-
Glucano %	25,77	-	-	-	-	-	-
Xilano %	16,67	-	-	-	-	-	-
Arabano%	1,12	-	-	-	-	-	-
Grupos acetilos %	1,72	-	-	-	-	-	-
Lignina soluble	0,03	-	-	-	-	-	-
Lignina Klason	15,4	4,2	13,44 - 15	10,8	13,5	16,2	18,3
Holocelulosa	70,3	64,5	71 - 71,76	66,9	74,2	64,6	70,3
α -celulosa	45,4	34,6	42 - 42,1	37,6	39,3	40,6	40,3
Hemicelulosa	24,9	-	29,66	-	-	-	-

Existe una conclusión muy clara sobre la menor idoneidad de la materia prima tallos de girasol comparada con la paja de trigo. Muestra unos valores sustancialmente menores de sustancias solubles en sosa al 1% y menor contenido en hemicelulosa, además de un contenido casi doble del contenido en cenizas. Ello, ha llevado a descartar su evaluación como materia prima en este Proyecto de Tesis Doctoral. Ensayos preliminares de procesos de autohidrólisis realizados sobre este material, desaconsejan también su utilización en los rangos de operación ensayados.

Se observa que la madera de Eucalipto es mucho menos susceptible a solubilizarse en agua caliente (100°C) o sosa al 1%, que la paja de trigo, lo que a priori, debiera hacerla menos susceptible a la extracción de derivados de hemicelulosas por autohidrólisis. Su contenido en hemicelulosas no es significativamente diferente del de la paja de trigo y el contenido en lignina es mayor. Además, el contenido en lignina soluble es más del doble que el de la paja de trigo, lo que puede conllevar también problemas en posteriores

explotaciones de las fases líquidas de la hidrólisis. Por otro lado, los contenidos en holocelulosa y α -celulosa son más elevados y también es de gran importancia el mucho menor contenido en cenizas que el de los otros materiales estudiados (un contenido elevado de cenizas, se asocia a problemas de suciedad y depuración de fases líquidas a escala industrial).

Respecto a las fracciones poliméricas analizadas por HPLC se da una elevada concordancia entre los resultados del contenido en glucano y α -celulosa. Algo inferiores a los resultados facilitados por otros autores. Los contenidos en xilano son superiores, pero inferiores a los de la paja de trigo y tallos de girasol. Por otro lado el contenido en grupos acetilo es más elevado que el de la paja de trigo, lo que pudiera contribuir a disminuir la rigurosidad de las etapas hidrolíticas que se han de ensayar.

III.3. Optimización de la Concentración de Furfural a partir de *Eucalyptus globulus* y Paja de Trigo Mediante Autohidrólisis No Isoterma

La optimización económica y ambiental de un proceso debe hacerse en base a una mejora de los rendimientos y mediante el uso de tecnologías de bajo coste por ello, el objetivo del presente estudio es optimizar la obtención de furfural, a partir de hemicelulosas procedentes de *Eucalyptus globulus* y paja de trigo obtenidas por autohidrólisis no isoterma con la intención final de mejorar la competitividad de los costos de obtención de este producto químico.

Para este propósito se evaluaron los balances de materiales y composiciones de las fases sólida y líquida, con especial atención a la concentración de furfural y composición de la fase líquida en función de la principal variable implicada en el proceso señalado (temperatura).

Inicialmente, los tratamientos de autohidrólisis en condiciones no isotermas se plantearon como un conjunto de experiencias previas para establecer los rangos de operación más idóneos sobre los que optimizar, posteriormente, los procesos en cuanto a las condiciones de operación de tiempo y temperatura para una máxima extracción sin provocar una excesiva degradación del sólido. A partir de estos estudios previos, el intervalo escogido para estos materiales fue de 180 a 240°C.

Las materias primas utilizadas, *Eucalyptus Globulus* y paja de trigo, fueron caracterizadas en cuanto a su composición química. Los contenidos en lignina Klason y glucano fueron del 21, 2 % y del 42, 8 % para el *Eucalyptus Globulus* y del 14, 2% y 32,8 % para la paja de trigo.

Las muestras de *Eucalyptus globulus* y paja de trigo proceden de ENCE S.A. en Huelva, España) y un proveedor local, respectivamente.

La materia prima se mezcló utilizando una relación líquido/sólido (LSR) constante de 8 (kg de agua / kg materia prima en base seca) y se dispuso en un reactor de 600 cm³ de acero inoxidable (Parr Instruments Company, Moline, Illinois, EE. UU.) realizándose la extracción/degradación a distintos tiempos/temperaturas según la velocidad de

calentamiento del reactor para alcanzar las temperaturas señaladas (180-240°C). Después del tratamiento, los residuos sólidos se recuperaron por filtración, se lavaron con agua y se secaron al aire, para el posterior cálculo del rendimiento.

Para la determinación de la glucosa, xilosa, arabinosa, ácido acético, hidroximetilfurfural (HMF) y furfural del sólido, se utilizó un aparato de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), con columna BioRad Aminex HPX-87H, a 50°C, con H₂SO₄ a 0,01 M como fase móvil y un caudal de 0,6 mL min⁻¹, usando un detector de índice de refracción.

Los resultados obtenidos en estas experiencias se detallan en el artículo: **Maximising furfural concentration of *Eucalyptus globulus* and wheat straw by non isothermal autohydrolysis.** García-Domínguez M.T., García-Domínguez J. C., López, F., Gómez-Lozano, D. M., Díaz, M. J. Environmental Progress & Sustainable Energy, vol.34, no.4, 1236 - 1242. 2015. (Anexo III.1).

En el artículo indicado, se muestran las variaciones del rendimiento en sólidos con respecto al incremento de temperatura. En el caso del eucalipto, este rango de rendimiento estuvo entre el 84,2% (180°C) y 61,4% (240°C), la bajada de rendimiento fue debido fundamentalmente a la extracción de las hemicelulosas y otros compuestos extraíbles como productos de degradación del glucano y lignina soluble. Se comprobó que los rendimientos encontrados en la paja de trigo fueron parecidos a los obtenidos para eucalipto. También se observó que la mayor parte de las hemicelulosas extraídas, en ambos productos, eran fracciones de xilano, monómeros de xilosa y productos de deshidratación de las pentosas como es el furfural.

Por otra parte, para eucalipto, el incremento de la temperatura de autohidrólisis produjo un incremento de las cantidades de hemicelulosas extraídas y degradadas a furfural. Las cantidades óptimas en cuanto a extracción-degradación se obtuvieron tras el tratamiento a 240°C con un licor con unos contenidos en furfural de 4,45 g/100g de materia prima original, este dato supone una tasa de conversión a furfural del 25% del xilano inicialmente presente en la materia prima a este compuesto.

En la paja de trigo se produce una rápida deshidratación de las pentosas y ya a 240°C ya se produce una tasa de conversión a furfural del 28% del xilano inicial.

En las Tablas 2 y 3 del citado artículo se detallan los resultados obtenidos para ambos materiales.

ANEXO III:

Los artículos publicados, que forman parte del apartado “Anexo III”, han sido retirados de la tesis debido a restricciones relativas a derechos de autor. En sustitución de los artículos ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace a la revista, y resumen.

- García-Domínguez, M. T., García-Domínguez, J. C., López, F., de Diego, C. M., & Díaz, M. J. (2015). Maximizing furfural concentration from wheat straw and Eucalyptus globulus by nonisothermal autohydrolysis. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(4), 1236-1242. <https://doi.org/10.1002/ep.12099>

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<https://doi.org/10.1002/ep.12099>

Enlace al texto completo del artículo (versión pre-print) en Arias Montano, Repositorio Institucional de la UHU: <http://hdl.handle.net/10272/10104>

RESUMEN:

The autohydrolysis process as a method for selective extraction of hemicelluloses and conversion to furfural was proposed for lignocellulosic raw materials. Samples of wheat straw (WS) and Eucalyptus globulus (EG) were subjected to nonisothermal autohydrolysis, defined by temperature 180–240°C. Within a biorefinery scheme for the selected materials, the aim of this study is both (a) to optimize furfural processing technology to enable higher yields and improved productivity from EG and WS by autohydrolysis and (b) to not excessively degrade the remaining polymeric constituents (glucan) in solid to facilitate a potential later use. Differences in the rate of the dehydration reaction of xylose to furfural have been observed, and it is faster in the case of WS with respect to that observed for eucalyptus. In that form, 4.25 g/100 g raw material (26% of the initial xylan in WS) could be found at 220°C, and an increase in the temperature (240°C) yielded 4.54 g/100 g raw material, 28% of the initial xylan. In EG, the increase in the hydrolysis temperature (240°C) yielded liquor with higher contents of furfural (4.45 g/100 g raw material, 25% of the initial xylan) and acetic acid (4.49 g/100 g raw material) and smaller contents of arabinose and xylan. In WS, a faster dehydration is found.

- García-Domínguez, M. T., García-Domínguez, J. C., Feria, M. J., Gómez-Lozano, D. M., López, F., & Díaz, M. J. (2013). Furfural production from *Eucalyptus globulus*: Optimizing by using neural fuzzy models. *Chemical Engineering Journal*, 221, 185-192.

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.099>

RESUMEN:

Samples of *Eucalyptus globulus* were subjected to isothermal autohydrolysis (temperature: 220–250 °C and isothermal residence time 0–60 min). The effect of the *R0* factor on the sugar yield and composition of both liquid and solid phases obtained after the treatments has been studied. The furfural concentration and composition has been determined. A central composite experimental design, in conjunction with the neural fuzzy model, was used to the furfural content maximization under isothermal autohydrolysis. A varied range, involving two independent variables at three different levels, was established for each process variable (viz. temperature and autohydrolysis time). The obtained models reproduced the experimental results of the dependent variables with errors below 6%. Under optimum experimental conditions, the yield of furfural (4.4 g/100 g dry raw material) could be obtained at 60 min and 220 °C).

- López, F., García, M. T., Feria, M. J., García, J. C., de Diego, C. M., Zamudio, M. A. M., & Díaz, M. J. (2014). Optimization of furfural production by acid hydrolysis of *Eucalyptus globulus* in two stages. *Chemical Engineering Journal*, 240, 195-201.

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.073>

RESUMEN:

The aim of this study was to optimize the production of furfural by hydrolysis with dilute acid of *Eucalyptus globulus* wood in two stages, using a factorial experimental design and multiple regression models to maximize furfural yields. The two-stage process could provide a solid phase with less degraded cellulose and older applications than the solid phase of a conventional acid hydrolysis. The selectivity for furfural of the process was increased by effect of the glucan and lignin fractions being efficiently removed after the first acid hydrolysis stage.

The operational ranges are especially suitable for the extraction of xylose, which was virtually quantitative at 170 °C and virtually independent of the operation time. It is therefore advisable to use non-isothermal conditions or short times. This is quite important if one considers the low acid concentration used. The liquid phase obtained

after autohydrolysis of the raw material under the optimum conditions contained 2.3% glucose, 9.8% xylose, 2.5% xylo-oligomers, 0.6% arabinose, 1.1% furfural and 0.1% 5-OH methyl furfural.

After the residual solid from the first hydrolysis stage is removed, the acid concentration is the most influential variable on the conversion of xylo-oligomers or xylose into furfural. Conversions to furfural were quite substantial (greater than 10 g/L). Hemicelluloses in the raw material were extracted by 32–57.7% and xylan by 40.5–84%. The highest conversions to furfural were obtained by using a medium operation time (15 min) and low temperature (170 °C) and pH = 2.

The process additionally provides hemicellulose derivatives that are scarcely contaminated with cellulose derivatives. The concentrations of gluco-oligomers were very low and those of glucose in the region of 3% of the raw material.

García, J. C., Díaz, M. J., Garcia, M. T., Feria, M. J., Gómez, D. M., & López, F. (2013). Search for optimum conditions of wheat straw hemicelluloses cold alkaline extraction process. *Biochemical Engineering Journal*, 71, 127-133.

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.12.008>

RESUMEN:

A method for the selective extraction of hemicellulose from wheat straw involving cold alkaline extraction and subsequent separation by precipitation with ethanol is proposed. Wheat straw affords selective separation of the hemicellulose fraction from the cellulose and lignin fractions with the proposed method. The hemicellulose yield was optimized by using a 2n factor design to examine the influence of temperatures (temperature was designed between 20 and 40 °C), operation times (operation time was designed between 30 and 60 min) and alkali concentrations (alkali concentration was designed between 80 and 120 g L⁻¹). These conditions allowed 56.1% of all hemicellulose initially present in the raw material, and 59.1% of the lignin, to be extracted. Subsequent separation of hemicellulose in the liquid phase from the cold alkaline extraction by precipitation with ethanol provided a fraction containing 39.4% of all hemicellulose (45.2% hemicellulose in extract/total extract) and only 12% of all lignin in the raw material.

ANEXO III.1

García-Domínguez M.T., García-Domínguez J. C., López, F., Gómez-Lozano, D. M., Díaz, M. J.

Maximising Furfural Concentration of *Eucalyptus Globulus* and Wheat Straw by Nonisothermal Autohydrolysis.

**Environmental Progress & Sustainable Energy, vol.34, 4, 1236 - 1242.
2015.**

III.4. Optimización de la Obtención de Furfural Mediante el Proceso de Autohidrólisis Isoterma de la Paja de Trigo

Con objeto de obtener el máximo rendimiento con el mínimo coste energético se continuó el estudio con la paja de trigo, operando en condiciones isotermas tras el calentamiento no isoterma hasta alcanzar la temperatura deseada. De manera similar al estudio anterior, se evaluó la evolución de la composición de las fases líquidas y sólidas obtenidas a bajo distintas condiciones de operación tiempo-temperatura.

En este estudio las condiciones de operación fueron: Temperatura entre 220 y 250°C y tiempo de residencia isotérmica de tras el calentamiento para llegar a la temperatura de trabajo de entre 0 y 60 minutos. El equipo utilizado fue el mismo que el detallado en el anterior apartado III.3.

Con el fin de ser capaz de relacionar los componentes analizados como variables dependientes (glucano, xilano, araban, ácido acético, hidroximetilfurfural, furfural) y con respecto a las variables de operación, consideradas como variables independientes (tiempo de residencia isotérmica y temperatura) con el mínimo número posible de experimentos, se utilizó un diseño factorial completo a tres niveles. Las variables independientes fueron normalizadas en -1, 0 y 1, con el fin de simplificar los cálculos. Estos niveles fueron llamados de "alto", "medio" y "bajo" o "-1", "0" y "1", respectivamente.

Para obtener las condiciones óptimas para los parámetros independientes seleccionados en una amplia gama de condiciones experimentales, ha sido utilizado el factor R. Dicho parámetro que cuantifica la intensidad del tratamiento hidrotermal de la biomasa.

Los resultados obtenidos se exponen extensamente en el artículo enviado: **Optimizing isothermal autohydrolysis of wheat straw for furfural production**. López, F., García M.T., Díaz, M.J., García J.C.. (Anexo III.2).

Se realizó un tratamiento matemático con objeto de modelizar los resultados obtenidos en el diseño experimental realizado. El modelo obtenido para la evolución del contenido

en furfural en el licor, se deduce una disminución continua en el valor de la concentración de furfural cuando se producía un aumento de la temperatura. El modelo establece una concentración máxima de furfural (3,6% de materia prima seca.) bajo las condiciones más altas (entre las ensayadas) de tiempo (60 min) y para los valores de temperatura más bajos (220°C).

Por otra parte, se demostró que la composición química de los xilooligosacáridos era dependiente de la temperatura y el tiempo (parámetros en el factor R) de reacción. En este sentido, la autohidrólisis isotérmica mostró que el rendimiento máximo en extracción de los xilooligosacáridos se presenta a niveles bajos del factor R (temperaturas entre 220-235°C).

Para la paja de trigo, el aumento en la temperatura de hidrólisis produjo licores con mayor contenido de xilano y furfural. No se observó, por otra parte, una clara dependencia entre la variable tiempo y la concentración de furfural obtenido.

En estudios previos se encontró que a altas temperaturas y largos tiempos, la concentración de xilosa medida en el licor aumenta progresivamente sin embargo en nuestro estudio se observó que:

En la paja de trigo el aumento en la temperatura de hidrólisis produjo un licor con alto contenido de furfural y un bajo contenido de xilosa.

Las óptimas condiciones de autohidrólisis isotérmicas para obtener el mayor contenido en furfural (3,7% respecto a la materia prima original) fueron medidas.

ANEXO III.2

López, F., García M.T., Díaz, M.J., García J.C.

**Optimizing Isothermal Autohydrolysis of Wheat Straw for Furfural
Production**

Enviado a la Revista: Environmental Progress & Sustainable Energy

1 **Optimizing isothermal autohydrolysis of wheat straw for furfural production.**

2
3 **López, F.*, García, M.T., Díaz, M. J., García, J.C.**

4 Research Center in Technology of Products and Chemical Processes. PRO²TECS- Chemical
5 Engineering Department. Campus "El Carmen". University of Huelva, Av. 3 de marzo s/n, 21071
6 Huelva, Spain.

7
8 *Corresponding author: López Francisco, Tel.: (+34) 959 21 99 88. FAX: (+34) 959 21 99 83. E-
9 mail address: baldovin@uhu.es

10
11
12 **SUMMARY**

13 Samples of wheat straw were subjected to isothermal autohydrolysis (temperature:
14 220-250°C and isothermal residence time 0-60 min). A central composite experimental
15 design was used to obtain furfural content optimization. The effect of the severity factor
16 R_0 on the sugar yield and composition of both liquid and solid phases obtained after
17 the treatments has been studied. In that form, in wheat straw, the increase in the
18 hydrolysis temperature yielded liquor with higher contents of furfural and low xylan
19 contents. Low statistical influence in furfural concentration has been found for time as
20 independent variable. Optimum isothermal autohydrolysis conditions to obtain high
21 furfural content (4% o.d.b.) could be found at 0 minutes and 220°C. Also, in these
22 conditions a solid phase with 52% glucan content could be obtained.

23 **KEY WORDS:** autohydrolysis, furfural, xylan, wheat straw.

24 **1-Introducción**

25 Advanced biofuels and innovative bio-based pathways based on wastes and residues
26 show considerable potential and should be further developed especially as Europe is
27 already seen by some as having a lead in relevant technologies. One of these residues
28 is wheat straw. It's an underused or abandoned in the fields agricultural by-product that
29 that supposes an interesting raw material due to their abundance (140 annual million
30 tons are produced in Europe – Zhang, 2012-) and forevery 1.3 kg of wheat grain
31 produced, about 1 kg of straw is produced (Ruiz, 2012).

32 Furfural could be obtained from wheat straw and this chemical has been identified as
33 one of the key "green" chemicals produced in biorefinery (FitzPatrick, 2010). Furfural is
34 the only organic compound derived from biomass that can replace the crude oil based

1 organics used in industry (De Jong, 2010). Its annual production volume is more than
2 200.000 t (Mamman, 2008).

3 Furfural can be used in many industrial applications and is nowadays the only starting
4 material for the production of nearly all the furan compounds (Yemis and Mazza,2012).
5 Many fields of application where furans showed interesting results have been found: as
6 chemical intermediates; pharmaceuticals; fungicides and preservatives; insecticides;
7 herbicides; selective solvents, lubricants, nylon; adhesives; and resins and polymer
8 precursors Zeitsch, 2000; López, 2014, Wundu Business and Technology services,
9 2006). Also, furfural offers a rich source of derivatives that are potential biofuel
10 components (Lange, 2011; Yang, 2012).

11 Furfural production is generally carried out by hydrolysis of hemicellulosic pentosans
12 into monomeric pentoses, and their subsequent acid-catalyzed dehydration into
13 furfural.dehydration reactions involving sugars are typically catalyzed by either
14 biological or chemical catalysts. Hydrolysis can be carried out by acid catalysis. For
15 example, with sulphuric acid. However the acid catalysis can produce corrosion and
16 some secondary products .

17 In this work, only hydrothermal treatments has been used. Specifically, autohydrolysis
18 was used for solubilize hemicelluloses. After, pentoses (principally xylan and araban)
19 were dehydrated for furfural production (Garrote, 1999; Carvalheiro, 2008). In
20 autohydrolysis process, only water was used as chemical. It's an environmentally
21 friendly fractionation process {Ruiz, 2013, 2012). Moreover, economic estimations
22 indicate that autohydrolysis could be advantageous than other hemicelluloses
23 extraction technologies and adequate energy efficiency (Garrote, 2002). Also,
24 hydrothermal treatments produce an altered chemistry of the lignin that facilitates
25 further delignification steps with organo solvents and/or alkaline solution (Garrote,
26 1999).

27 From hydrolysis treatment, a valorizable solid fraction was obtained. It's a fraction
28 composed of cellulose and an easily extractable lignin (Garrote, 2002). This fraction
29 can be used as a source of fuel (Riansa-ngawong, 2011), for the conversion to ethanol,
30 glucose (Feria, 2012) or pulp and paper (Feria, 2012; García, 2011; García, 2010;
31 Feria, 2011). Also, lignin could be isolate for multiple applications (Zamudio, 2015).

1 The aim of this study is to optimize furfural processing technology to obtain
2 optimum furfural yields from wheat straw isothermal autohydrolysis without
3 overly degrading glucan fraction. Material balances and compositions of solid
4 and liquid phases were evaluated, with especial attention to furfural
5 concentration and liquid phase composition.

6 **2. MATERIALS AND METHODS**

7 **2.1. Raw material and characterization**

8 Wheat straw samples from local plantations (Huelva, Spain) were milled to pass 8mm
9 screen, since in preliminary studies no diffusional limitations were observed for this
10 particle, air-dried, homogenized in a single lot to avoid differences in compositions
11 among aliquots, and stored.

12 Aliquots of raw material were milled to particle size < 0.5 mm and subjected to moisture
13 and determination of extractable compounds (TAPPI T-264-om-88 and T-204 cm-07)
14 and to quantitative acid hydrolysis with 72% H₂SO₄ following standard methods (T-249-
15 em-85). The solid residue after hydrolysis was recovered by filtration and considered
16 as Klason lignin. The compounds (glucose, xylose and arabinose, furfural and 5-
17 hydroxymethylfurfural –HMF-) and acetic acid contained in the hydrolysates were
18 determined by HPLC, so the HPLC features are mentioned in the 2.2 section. Then,
19 glucan, xylan, arabinan and acetyl groups in raw material can be calculated. Ashes
20 were determined by calcination (T-244-om-93). Composition of raw material is shown
21 in Table 1.

22 **2.2. Hydrothermal processing and experimental design**

23 **2.2.1. Hydrothermal processing**

24 Raw material and water were mixed in the desired proportions and treated in a 600 cm³
25 stainless steel reactor (Parr Instruments Company, Moline, Illinois, USA) using a
26 liquid/solid ratio (LSR) of 12 kg water/kg raw material, on dry basis (the moisture
27 content of material was considered as water). According to the previous works, the
28 influence of LSR is relatively low (Parajó, 2003). The reactor was fitted with four-blade
29 turbine impellers, heated by an external fabric mantle and cooled by cool water
30 circulating through an internal loop. The reaction media stirred at 150 rpm and heated

1 to reach the desired temperature. Time zero was considered to be the beginning of the
2 isothermal stage. Figure 1 show heating profile of the reactor.

3 The operating conditions were 220°C, 235°C and 250°C and 0, 30 min and 60 min
4 operating time. When the hydrothermal treatment was finished, the reactor was
5 immediately cooled down by cooling water and then removed from heating jacket.

6 **2.2.2. Experimental design**

7 In order to be able to relate the dependent (glucan, xylan, araban, acetyl groups,
8 hydroxymethylfurfural, furfural) and independent variables (isothermal residence time
9 and temperature) with the minimum possible number of experiments, a three levels full
10 factorial design was used (Aknazarova, 1982). These levels are called “high”, “medium”
11 and “low” or “+1”, “0” and “-1”, respectively.

12 This experimental design enabled the construction of first-order polynomials in the
13 independent variables and the identification of statistical significance in the variables
14 was used. The polynomial model used was of the following type:

$$15 \quad Z = a_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_{ni} + \sum_{i=1; j=1}^n d_i X_{ni} X_{nj} \quad (i < j)$$

16 where Z and X_{ni} denote dependent and normalized independent variables, respectively,
17 and a_0 , b_i , c_i and d_{ij} are unknown constants obtained from experimental data.
18 Independent variables were normalized (X_n) by using the following equation:

$$19 \quad X_n = \frac{(X - \bar{X})}{\left(\frac{X_{\max} - X_{\min}}{2} \right)}$$

20 Where X is the absolute value of the independent variable concerned, X_{med} is the
21 average value of the variable and X_{\max} and X_{\min} are their maximum and minimum
22 values, respectively.

23 The independent variables used in the equations relating to both types of variables
24 were those having a statistically significant coefficient (viz. those not exceeding a
25 significance level of 0.05 in Student's t-test and having a 95% confidence interval
26 excluding zero). The isothermal temperature and time used in the factorial design were

1 220, 235 and 250°C for temperature and 0, 30 and 60 min for isothermal residence
2 time.

3 **2.2.3. Severity factor (R₀)**

4 The severity factor (R₀) introduced by Overend and Chornet (Correa, 2012) attempt to
5 quantify the intensity of hydrothermal biomass treatment. It was developed to predict
6 the temperature or isothermal residence time needed to obtain a given lignocellulosic
7 severity process. The R₀-factor is given by the next equation.

$$8 \quad R_0 = t \exp\left(\frac{T-100}{14.75}\right)$$

9 Where residence time (t) is in minutes and the reaction temperature (T) is given in °C.
10 The numerical constants in the expression are related to the activation energy for
11 removal of xylan during process.

12 **2.2.4. Analysis of solid and liquid phase after hydrothermal treatment**

13 Aliquots of the solid phase from the hydrothermal treatment were assayed for moisture
14 and composition (duplicate) using the same methods as for raw material analysis of
15 glucan, xylan, araban, acetyl groups and Klason lignin contents.

16 An aliquot of the liquors was filtered through 0.45 mm membranes and used for direct
17 HPLC determination of monosaccharides, furfural, hydroxymethylfurfural (HMF) and
18 acetic acid. A second aliquot was subjected to quantitative post-hydrolysis with 4%
19 H₂SO₄ at 121 °C for 45 min, before 0.45 mm membranes filtration an HPLC analysis.
20 The increase in monosaccharide and acetic acid concentration caused by
21 posthydrolysis could provide a measure of the oligomer concentration. HPLC analyses
22 were performed using a BioRadAminex HPX-87H colum at 30° C eluted with 0.01 M
23 H₂SO₄ at a flow rate of 0.6 mL min⁻¹.using a refractive index detector to quantify
24 glucose, xylose, arabinose, acetic acid, HMF and furfural.

25 **3. RESULT AND DISCUSSION**

26 **3.1. Raw material characteristics**

27 Table 1 show chemical composition of raw material. The results were compared with
28 others authors. Although there are variations in composition, parameters, except for a

1 few exceptions, they are within the same range, and can be deviations genetic
2 variations or different environmental conditions of growth. Hemicelluloses (as xylan,
3 araban and acetyl groups) were 25.2% to respect the initial raw material; glucan
4 32.8%, lignin 14.2%, and ash 5.9%.

5 Pentosans (mainly xylans and arabinans), are present in all lignocellulosic materials as
6 constituents of hemicellulose. In wheat straw, composition values for these
7 components are similar to other herbaceous plants as *Arundo donax* (20.9%) or
8 *Miscanthus* (20.8%) (Caparrós, 2006; Ververis, 2004) and it's higher than *Eucalyptus*
9 *globulus* wood (17.5 %) (García-Domínguez, 2013).

10 Non-stem fractions of the straw contain moderate levels of inorganic ash and shows
11 relatively lower cellulose and lignin contents and higher pentosans contents that those
12 found in hardwoods (Rowell et al.,). In fact, wheat straw could be a suitable raw
13 material to obtain furfural. Exploitation of wheat straw, currently regarded as residue or
14 waste, is a practical approach for obtaining a reliable and low-cost source of sugars
15 and furfural.

16 **3.2. Severity factor (R0)**

17 To obtain the optimum conditions for the selected independent parameters in non-
18 isothermal autohydrolysis, a wide range for experimental conditions (R) factor has been
19 used.

20 Xylose, glucose, arabinose and acetic acid contents as a function of the R factor. The
21 chemical composition of the xylooligosaccharides, in liquid phase, was dependent on
22 reaction temperature and time (parameters in R factor). As expected, an increase up in
23 R factor produces (to certain R factor value, which depends on each compound, from
24 which begin to decrease hemicelluloses derivatives liquid concentration due to the
25 degradation of these compounds under these experimental conditions, Mamman et al.,
26 2008) an increase in hemicellulose content in the liquor and the subsequent reduction
27 in its corresponding solid phase (Table 2).

28 The yield of glucose varies from 0.54% at 0.1 10^6 min R factor to 1.1% at 0.95 10^6 min
29 R factor. A similar trend was observed for xylose that increases up from 0.2 at 0.1 10^6
30 min R factor to 3.27% at 0.95 10^6 min R factor. Arabinose shows similar behavior,
31 although higher concentrations of this component have been found, at low factor levels

1 H, to that found for xylose. However, should be noted that, the major extraction
2 component and lower degradation during the studied process found was acetic acid. In
3 this sense, the acetic acid concentration was not decreased indicating that no
4 decomposition reactions occur in the studied conditions.

5 The xylose-arabinose-acetic acid behavior in the hydrolyzed wheat straw during
6 hydrolysis can be explained by the cleavage reactions of acetyl and arabinose, which
7 are lateral chains in the native xylan from wheat straw, are much faster than the
8 depolymerization of the xylose chain (Guerra-Rodríguez et al., 2012). Therefore, most
9 arabinose and acetic acid are formed directly from xylose in the solid, and the
10 composition of the xylan remaining in the solid changes with higher time (Maloney et
11 al., 1985). In this sense, Carvalheiro et al. (2005), found that arabinose had higher
12 resistance to degradation than xylose Those data are in agree with the results of
13 Garrote et al., 2001, which showed that the rate for direct deacetylation of xylan was
14 negligible compared with that for the formation of xylo-oligosaccharides above 150°C
15 (low R factor).

16 After $0.1 \cdot 10^6$ min R factor, significant descent for glucose and xylose has been
17 observed. This descent corresponds with HMF and furfural increase respectively. In
18 that form, the yields of glucose and xylose increased steadily with R factor, which
19 reached a maximum at $0.1 \cdot 10^6$ min R factor when its rate of degradation to HMF and
20 furfural was greater than its rate of formation.

21 The HMF and furfural quantities found in liquor were low at lower R factor levels,
22 although the furfural concentration was higher than that found for HMF under all
23 studied R factor range. Both, HMF and furfural, increased up its concentration almost
24 at the same R factor levels, and both reached its maximum value to $1.7 \cdot 10^6$ min R
25 factor (3.2% o.d.b. for HMF and 5.9% o.d.b. for furfural). After that, a descent in HMF
26 and furfural is observed. HMF and furfural are very reactive compounds and is known
27 to easily polymerize following various routes and both degrades at an appreciable rate
28 (Román-Leshkov, 2007).

29 **3.3. Composition of liquor obtained after hydrothermal treatment**

30 Each product (cellulose as glucan, lignin and xylan) is presented as % of the original
31 raw material (o.d.b.). As can be observed, in the case of glucan and Klaxon lignin,
32 varied between 60 – 80% of the original raw material under the selected conditions

1 (Table 2). Only at 60 min- 250°C a significant descent in glucan content can be found.
2 This aspect is important because these products derived from solid constitute
3 impurities in the xylo-oligosaccharides that possibly must to be removed in subsequent
4 purification steps. This decrease should correspond with a similar rise in the glucose
5 contents, but this ascent has not been appreciated due to the degradation suffered by
6 this component in those conditions (Dutta et al., 2012). The relative increase found
7 could be due to the extraction of other components. Furthermore, arabinan and acetyl
8 groups concentrations found could be considered as negligible values and then, total
9 extraction of these compounds could be considered even at low parameters values in
10 experimental design. The reaction conditions do not affect this behavior. In all cases
11 (with except for 60 min- 250°C for glucan), the amount of the cellulose and lignin
12 recovered in the solid was significant, so can be considered that both remaining in the
13 solid could be separated in subsequent processes.

14 The xylan remaining in the solid shows a different behavior. At low time and
15 temperature values, the xylan that remained after the reaction varied between 20-30%
16 of the original, showing an important extraction. Under severe conditions, a total
17 extraction could be performed. These results showed good agreement with the trends
18 reported for the autohydrolysis of annual plants, agriculture residues and hardwoods,
19 both in hydrothermal processes (Garrote et al., 2002; Pan et al., 2005; Caparrós et al.,
20 2007; Yemis and Mazza, 2012).

21 The influences of experimental conditions have been quantified also in terms of yield
22 losses. Among the studied conditions, about 45-52% of the initial raw material is
23 preserved in the final solid. In particular, at 30 min and 250°C and 60 min and 250°C
24 solid yield values <38% have been observed.

25 **3.4. Composition of liquor obtained after autohydrolysis**

26 Table 3 shows the yields of the monomer products formed by the isothermal
27 autohydrolysis of the glucose, xylose, arabinose and acetic acid, HMF and furfural from
28 the dehydration of monosaccharides. Is clear that, the monosaccharides concentration
29 in isothermal autohydrolysis depends on the process parameters.

30 To assess the relative influence of the selected independent variables (time,
31 temperature) on each dependent variable (compounds), the polynomial mathematical
32 models were obtained (Table 4) by substituting the values of the measured

1 independent variables for each dependent variable, and applying a polynomial model
2 analysis. Each value used to obtain the equations is the average of three
3 measurements. The differences between the experimental values and those that were
4 estimated using the previous equations never exceeded 10-15% of the former.

5 The calculated values of the independent variables (response surface) from the
6 equations (Table 4), giving the glucose, xylose and acetic acid, were plotted as a
7 function of time and temperature (Figures 2-4).

8 The evolution of glucose concentration at the selected conditions is shown in Figure 2.
9 High time and temperature dependence have been found in the behavior of this
10 component. In this regard, higher glucose concentrations have been found at high time
11 and low temperature. In that form, glucose has been extracted and non-degraded,
12 Moreover, the lowest glucose concentration has been found under high time and
13 temperature and, then, a high degradation had to take place.

14 The modeled evolution of xylose is shown in Figure 3. At low time and temperature
15 values, high xylose concentrations could be found. After that, a continuous decrease in
16 xylose concentration can be observed. However, have been observed by several
17 authors (Yang et al., 2012, Yemis and Mazza, 2012) that temperature is the most
18 significant factor in degradation to furfural. For this compound, similar statistical
19 influence of time and temperature is shown. Thus, the lowest xylose concentration is
20 found at high values of time and temperature.

21 The high acid concentration (Figure 4) present at these conditions could catalyze the
22 dehydration of xylose into furfural (Mamman et al., 2008). Similar to that found for Abad
23 et al., (1996) and Yemis and Mazza (2012) and that observation could suggest that the
24 mechanism of furfural formation might go beyond acid catalysis.

25 Acetic acid is generated in the hydrolysis of the acetyl groups of the hemicelluloses.
26 Results presented in Figure 4 show the concentration of acetic acid to follow a trend
27 very similar to glucose, i.e. less depending on reaction severity than xylose. Moreover,
28 higher statistical dependence of time than that found in temperature is observed. Lower
29 values are found for low time and medium temperature. On the contrary, higher values
30 are found at high time and temperature values.

31

1 3.5 Furfural optimization

2 Dehydration reactions typically occur during thermal treatments of polysaccharides
3 under temperature and acidic hydrolysis conditions (Abad et al., 1996), causing a
4 decomposition of hydrolyzed sugars. The most important degradation products are
5 HMF (formed from hexose sugars, like glucose) and furfural (formed from pentoses like
6 xylose, Carvalho et al 2008) (Figure 5 and 6 respectively). In this sense, the
7 nonglucose carbohydrate portion of the lignocellulosic biomass is much more sensitive
8 to acid hydrolysis than the glucose portion (Dutta et al., 2012).

9 For HMF (Fig 5) higher statistical influence of time with respect to temperature is
10 observed. By increasing time and temperature values, a correlative increasing of HMF
11 is formed. However, a descent after that time is found and could be degraded to other
12 products as levulinic acid at high temperature and acid media (Weingarten et al.,
13 2012).

14 As inferred previously, the degradation product generation (furfural) inversely reflects
15 the xylose concentration. Several factors affecting the production of furfural from
16 hemicelluloses such are initial xylan concentration, temperature and time (Dutta et al.,
17 2012). In that form, in the hydrolysis of wheat straw, furfural is the main degradation
18 product (>3.5% o.d.b.). The statistical parameters confirmed that the model fitted well
19 (Table 4, $r^2=0.82$). Fig. 6 shows how the polynomial model predicted the dependence
20 of furfural concentration on the normalized isothermal temperature and time. In the
21 found model shows that an interaction between temperature and time existed. At each
22 time, the model predicted a continuous decrease in the value of furfural concentration
23 when an increase in temperature takes place. The model predicted a maximum furfural
24 concentration (3.6% o.d.b.) at the time severe conditions (60 min) and low temperature
25 values (220°C). In previous studies is found that at high temperature and time, soluble
26 xylan concentration is increased up and hence the production of furfural increases
27 (Yang et al 2006,Zhang,2012),but, in this study, a smaller amount than 2% o.d.b. was
28 obtained after same time for medium-to-high (230-250°C) temperature values. Furfural
29 is a very reactive compound could be easily polymerized at high temperature
30 (Marcotullio, 2011). Given that furfural was not simultaneously recovered during the
31 formation, greater reaction times and temperature may induce furfural degradation by
32 undesired reactions.

33

1 **4. CONCLUSIONS**

2 Isothermal autohydrolysis could be used as appropriate process for the production of
3 furfural from wheat straw.

4 The isothermal autohydrolysis showed that the maximum yield in the
5 xylooligosaccharides had been produced at low levels of R factor (temperatures
6 between 220-235 °C and low isothermal time 0min) reaching up 7.4% o.d.b. (92% of
7 initial hemicellulose) and a maximum monomer concentration of glucose, xylose and
8 arabinose at 0 minutes (in isothermal process) and 220°C. An almost quantitative
9 extraction for arabinose and acetyl groups has been found at this temperature.

10 In wheat straw the increase in the hydrolysis temperature yielded liquor with higher
11 contents of furfural and low xylan contents. Low statistical influence in furfural
12 concentration has been found in time. Consequently, optimum isothermal
13 autohydrolysis conditions to obtain high furfural content (4 % o.d.b.) could be found at 0
14 minutes and 220°C.

15 **5. ACKNOWLEDGEMENTS**

16 The authors acknowledge financial support for this investigation has been provided by CDTI
17 (CENIT-E-CDTI-BioSos-CEN-2009-1040) and supported by Ministry of Economy and
18 Competitiveness, "Local Investment fund for employment" and the business group ACCIONA
19 INFRAESTRUCTURAS, S.A. Also, the authors thank the Andalusian Regional Ministry of
20 Economy, Innovation, Science, and Employment (Project number RNM 2323) and Ministry of
21 Economy and Competitiveness (National Programme for Research Aimed at the Challenges of
22 Society, CTQ2013- 46804-C2-1-R) and Internacional Excellence Campus CEI-Cambio

23 **6. REFERENCES**

24 Abad, S., Alonso, J.L., Santos, V., Parajó, J.C. 1996. Furfural from wood in catalyzed
25 acetic acid media: a mathematical assessment. *Bioresource Technology* 62: 115-
26 122.

27 Akhnazarova S, Kafarov V., (1982) *Experiment optimization in chemistry chemical*
28 *engineering*. Mir Publisher, Moscow.

- 1 Caparrós, S., Ariza, J., Garrote, G., López, F., Díaz, M.J. (2007). Optimization of
2 *Paulownia fortunei*L. autohydrolysis- organosolv pulping as source of xylooligomers
3 and cellulose pulp. Ind. Eng. Chem. Res. 46: 623- 631
- 4 Caparrós, S., Garrote, G., Ariza, J., López, F. (2006). Autohydrolysis of
5 *Arundodonax*L., a kinetic assessment. Ind. Eng. Chem. Res. 45 (26): 8909- 8920.
- 6 Carvalheiro, F., Duarte. L.C. and Gírio, F.M. (2008) Hemicellulose biorefineries: a
7 review on biomass pretreatments. Journal of Scientific & Industrial
8 Research.67:849-864.
- 9 Carvalheiro, F., Garrote, G., Parajó, J.C., Pereira, H., Gírio, F.M. (2005). Kinetic
10 Modeling of Brewery's Spent Grain Autohydrolysis. Biotechnol.Prog., 21: 233- 243.
- 11 Correa, J.F; Ruiz A.A., Garrote, G. Estudio del tratamiento hidrotérmico de fruta de
12 banana. Afinidad, LXIX, 559, julio-septiembre, 2012
- 13 Dutta, S. De, S., Saha, B. and Alam, M.I. (2012) Advances in conversion of
14 hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. Catal. Sci. Technol. 2:
15 2025-2036.
- 16 Feria, M.J., López, F., García, J.C., Pérez, A., Zamudio, M.A.M., Alfaro, A.,
17 Valorization of *Leucanea leucocephala* for energy and chemicals from
18 autohydrolysis, BiomassBioenerg. 33 (2011) 2224-2233.
- 19 Feria, M.J., García, J.C., Díaz, M.J., Fernández, M., López, F., Biorefinery process for
20 production of paper and oligomers from *L. leucocephala* K360 with or without prior
21 autohydrolysis, Bioresour. Technol. 126(2012) 64- 70.
- 22 FitzPatrick M., Champagne P, Cunningham MF, Whitney RA. A biorefinery processing
23 perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added
24 products. Bioresour Technol. 2010 doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.125.
- 25 García, J.C., López, F., Pérez, A., Pelach, M.A., Mutjé, P., Barberá, L., Colodette, J.L.
26 Initiating ECF bleaching sequences of eucalyptus kraft pulps with Z/D and Z/E
27 stages. Holzforschung, 64, 1-6, 2010.

- 1 García, J.C., Zamudio, M.A.M., Pérez, A., De Alva, H.E., López, F., Paulownia as a
2 raw material for the production of pulp by soda-anthraquinone cooking with or
3 without previous autohydrolysis, *J. Chem. Tech. Biotech.* 86 (2011) 608-615.
- 4 García; J.C., Díaz, M.J., García, M.T., Fera, M.J., Gómez, D.M., López,(2013) F.
5 Search for optimum conditions of wheat Straw hemicelluloses cold alkaline
6 extraction process. *Biochem Eng J.* ,71, 127-133
- 7 Garrote, G.; Domínguez, H.; Parajó, J. C. Hydrothermal processing of lignocellulosic
8 materials. *Holz Roh Werks* 1999, 57, 191-202.
- 9 Garrote, G.; Dominguez, H.; Parajó, J.C. (2002) Autohydrolysis of corncob: study of
10 non-isothermal operation for xylooligosaccharide production. *Journal of Food*
11 *Engineering* 52: 211–218.
- 12 Guerra-Rodríguez, E., Portilla-Rivera, O.M., Jarquín-Enríquez, L. Ramírez, J.A.,
13 Vázquez, M. (2012) Acid hydrolysis of wheat straw: A kinetic study *Biomass and*
14 *Bioenergy*, 36: 346-355.
- 15 Lange, J., Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and
16 economics, *Biofuels Bioprod. Biorefining.* 1 (2011) 39–48.
- 17 López,F., García, M.T., Fera, M.J., García, J.C., de Diego, C.M., Zamudio,M.A.M.,
18 Díaz, M.J.(2014). Optimization of furfural production by acid hydrolysis of
19 *Eucalyptus globulus* in two stages. *Chem. Eng .J.* , 240, 195-201.
- 20 Maloney, M., Chapman, T., & Baker, A. Dilute acid hydrolysis of paper birch: kinetic
21 studies of xylan and acetyl-group hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*,
22 1985, 27: 355-361.
- 23 Mamman, A. S., Lee, J.M., Kim, Y.C., Hwang, I.T., Park, N.J., Hwang, Y.K., Chang, J.S.
24 and Hwang, J.S. (2008) Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical,
25 *Biofuels, Bioproducts&Biorefining*, 2008, 2, 438-454.
- 26 Marcolullo, G. (2011) *The Chemistry and Technology of Furfural Production in Modern*
27 *Lignocellulose-Feedstock Biorefineries.* Verkooijen, A.H.M. and W. de Jong Ed.
28 *ArkhéEdizioni - L'Aquila, Italy.*

- 1 Pan, X and Sano, Y. (2005) Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid
2 process. *Bioresource Technology*. 96 (11): 1256–1263.
- 3 Parajó, J., Garrote, G., Cruz, J., Dominguez, H. (2003). Production of
4 xylooligosaccharides by autohydrolysis of lignocellulosic materials. *Trends. Food*
5 *.Sci .Technol.*, 15, 115-20.
- 6 Riansa-ngawong, W., Prasertsan, P., Optimization of furfural production from
7 hemicelluloses extracted from delignified palm pressed fiber using a two-stage
8 process, *Carbohydr. Res.* 346 (2011) 103-110.
- 9 Román-Leshkov, Y., Barrett, C.J., Liu Z.Y. and Dumesic, J.A.A. Production of
10 dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, 447:982–
11 986, 2007.
- 12 Rowell R.M. (1986). A simplified procedure for the acetylation of hardwood and
13 softwood flakes for flakeboard production. *Journal of Wood Chemistry Technology*.
14 6: 427-448
- 15 Ruiz HA, Ruzene DS, Silva DP, da Silva FF, Vicente AA, Teixeira JA (2013)
16 Development and characterization of an environmentally friendly process sequence
17 (autohydrolysis and organosolv) for wheat straw delignification.
18 *Appl Biochem Biotechnol* 164(5):629-641.
- 19 Ruiz, H.A., Silva, D.P, Ruzene, D.S., Lima, L.F. and Vicente, A.A. (2012) Bioethanol
20 production from hydrothermal pretreated wheat straw by a flocculating
21 *Saccharomyces cerevisiae* strain-effect of process conditions. *Fuel*, 95: 528-536.
- 22 Saha, B.C., L.B. Iten, M.A. Cotta, and Y.V. Wu. 2005. Dilute acid pretreatment,
23 enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process*
24 *Biochemistry* 40: 3693–3700.
- 25 Ververis, C., Georghiou, K., Christodoulakis, N., Santas, P., Santas, R., (2004). Fiber
26 dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their
27 suitability for paper production. *Industrial Crops and Products* 19 (3), 245–54.

- 1 Weingarten, R. Conner, W.C. and Huber, G.W. (2012) Production of levulinic acid from
2 cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration
3 with a solid acid catalyst. *Energy Environ. Sci.*, 5: 7559-7574.
- 4 Yang, S.T. *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*, in:
5 S.T. Yang (Ed.), Elsevier, Ohio, USA, 2006.
- 6 Yang, W., Li, P., Bo, D.; Chang, H. (2012) The optimization of formic acid hydrolysis of
7 xylose in furfural production, *Carbohydrate research*, 357, 53-61.
- 8 Yemis, O. and Mazza, G. 2012. Optimization of furfural and 5-hydroxymethylfurfural
9 production from wheat straw by a microwave-assisted process .*Bioresource*
10 *Technology* 109 (2012) 215–223
- 11 Zamudio, M.A.M.,Alfaro, A., De Alva, H.E., García, J.C., García-Morales, M., López, F.
12 Biorefinery of paulownias by autohydrolysis and soda-anthraquinone delignification
13 process. Characterization and application of lignin. *Journal of Chemical Technology*
14 *and Biotechnology*, 90(3), 534-542. 2015.
- 15 Zeitsch KJ. *The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products*, 1st
16 Ed. Vol.13. Köln, Germany: Elsevier Science; 2000.
- 17 Zhang, Y., Ghaly, A.E. and Li, B. (2012) Physical properties of wheat straw varieties
18 cultivated under different climatic and soil conditions in three continents.*American*
19 *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 5 (2), 98-106 .
- 20

1 **Caption of figures**

2

3 Figure 1: Heating profile of the reactor

4 Figure 2: Glucose variation in function of Temperature and Operation time

5 Figure 3: Xylose variation in function of Temperature and Operation time

6 Figure 4: Acetyl groups variation in function of Temperature and Operation time

7 Figure 5: Hydroxy methyl furfural variation in function of Temperature and Operation
8 time

9 Figure 6: Furfural variation in function of Temperature and Operation time

10

11

1

TABLES

Table 1. Average chemical composition for wheat straw used and other bibliographic. Raw material percentages (o.d.b.).

Determination	Present study	Papatheophanus et al. (1995)	Montané et al. (1998)	Jacobs et al. (2000)	Saha et al. (2005)	Pan and Sano (2005)	Jiménez et al. (2006)
Ethanol extr. (%)	5.2	5.3	n.d.	1.9-3.6	n.d.	5.3	4.0
Ash (%)	5.9	9.6	5.1-12.6	4.7-13.4	2.4	9.6	6.49
Glucan (%)	32.8	55.9	32.3-50	29.6-42.0	37.6	55.4	39.72
Klason lignin (%)	14.2	11.7	8.9-22.8	14.0-19.3	14.5	16.5	17.28
Xylan (%)	21.4	32.4	n.d.	21.4-23.6	19.5	34.6	n.d.
Arabinan (%)	2.0	5.6	n.d.	1.7-4.2	2.8	5.7	n.d.
Acetyl groups (%)	1.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.8	n.d.

2

3

1 **Table 2:** Solid phase composition (g/100 g raw material, dry basis)

2

	t (min)	T (°C)	X _t ^a	X _T ^a	Glucan (%)	Xylan (%)	A-AG ^b (%)	Klaxon lignin (%)	Yield (%)
3									
4	0	220	-1	-1	63.2	7.4	0.0	14.9	51.4
5	0	235	-1	0	70.7	5.0	0.0	16.9	51.2
6	0	250	-1	1	56.4	0.0	0.0	13.9	47.6
7	30	220	0	-1	71.5	5.7	0.0	19.8	52.3
8	30	235	0	0	51.8	0.0	0.0	21.7	47.9
9	30	250	0	1	30.2	0.0	0.0	27.3	38.7
10	60	220	1	-1	57.9	0.0	0.0	19.5	50.9
11	60	235	1	0	35.5	0.0	0.0	25.5	43.7
12	60	250	1	1	8.8	0.0	0.0	34.2	36.2

13 ^aX_t and X_T denotes normalized values for time and temperature
14 respectively.

15 ^bA-AG denotes Arabinan and Acetyl Groups respectively

16

17

18

19

1 **Table 3:** Liquid phase composition (g/100 g raw material, dry basis)
 2
 3

4	t (min)	T (°C)	Xt ^a	XT ^a	Glucose (%)	Xylose (%)	Arabinose (%)	Acetic Acid (%)	HMF ^b (%)	Furfural (%)
5	0	220	-1	-1	0.9	2.9	1.3	2.6	0.1	1.3
6	0	235	-1	0	0.3	0.8	0.7	3.3	0.4	2.4
7	0	250	-1	1	0.5	0.2	0.5	3.5	0.6	1.6
8	30	220	0	-1	0.0	1.0	0.3	6.8	2.6	4.0
9	30	235	0	0	0.4	0.2	0.3	3.7	0.7	1.1
	30	250	0	1	0.4	0.1	0.4	3.9	0.7	0.6
	60	220	1	-1	0.6	0.3	0.4	3.5	0.7	1.7
	60	235	1	0	0.4	0.1	0.3	3.8	0.8	0.6
	60	250	1	1	0.3	0.0	2.3	4.2	0.7	1.3

^aXt and XT denotes normalized values for isothermal residence time and temperature respectively.

^bHydroxymethylfurfural

- 1 **Table 4:** Yielded equations in the used model for xylose, glucose, acetic acid, HMF
 2 and furfural respectively (% , o.d.b.).

	r^2	F- Snedecor
$GL = 0.541 - 0.063 \cdot T$	0.76	8.2
$XY = 0.214 - 0.633 \cdot t - 0.666 \cdot T + 0.371 \cdot t^2$	0.98	42.2
$AA = 3.50 + 0.366 \cdot t - 0.40 \cdot t^2$	0.88	15.0
$HMF = 1.65 + 0.233 \cdot t - 0.65 \cdot t^2$	0.90	18.7
$FU = 2.20 - 0.450 \cdot t - 0.633 \cdot t^2 + 0.383 \cdot T$	0.82	7.2

Where: GL = glucan content; XY = xylan content; AA = acetic acid content; HMF: hydroxymethylfurfural content; FU= furfural content.

3

4

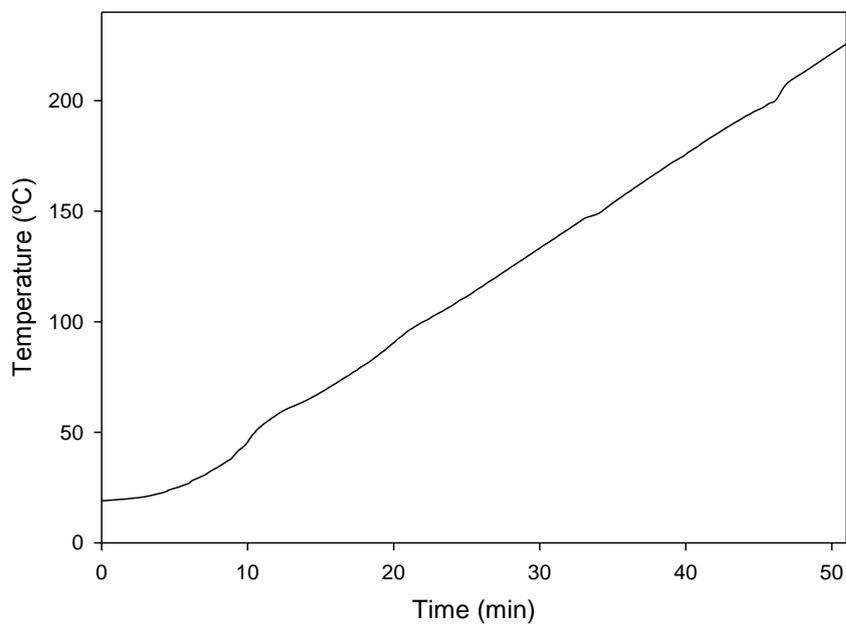
5

6

FIGURES

1
2
3

Figure 1



4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18

1 **Figure 2**

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

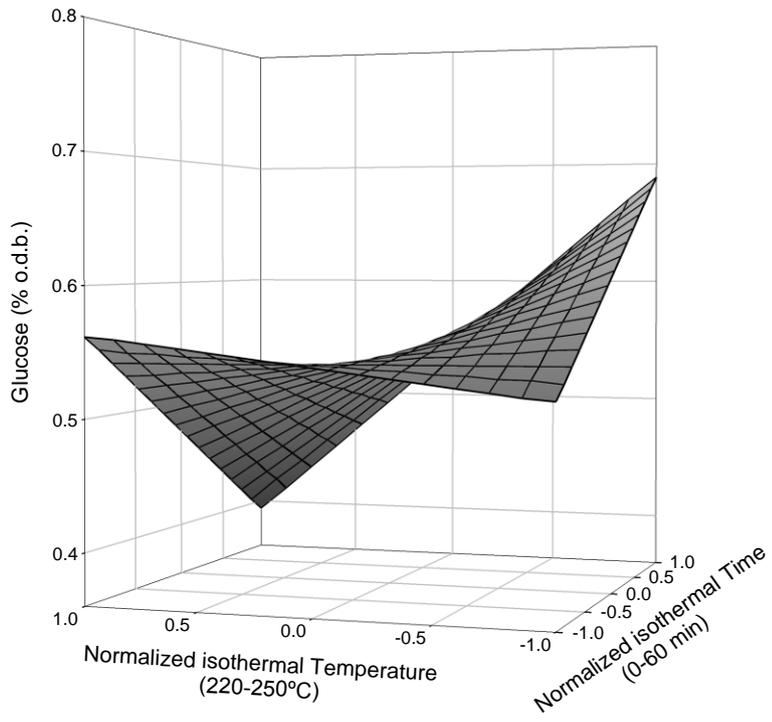
17

18

19

20

21



1 **Figure 3**

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

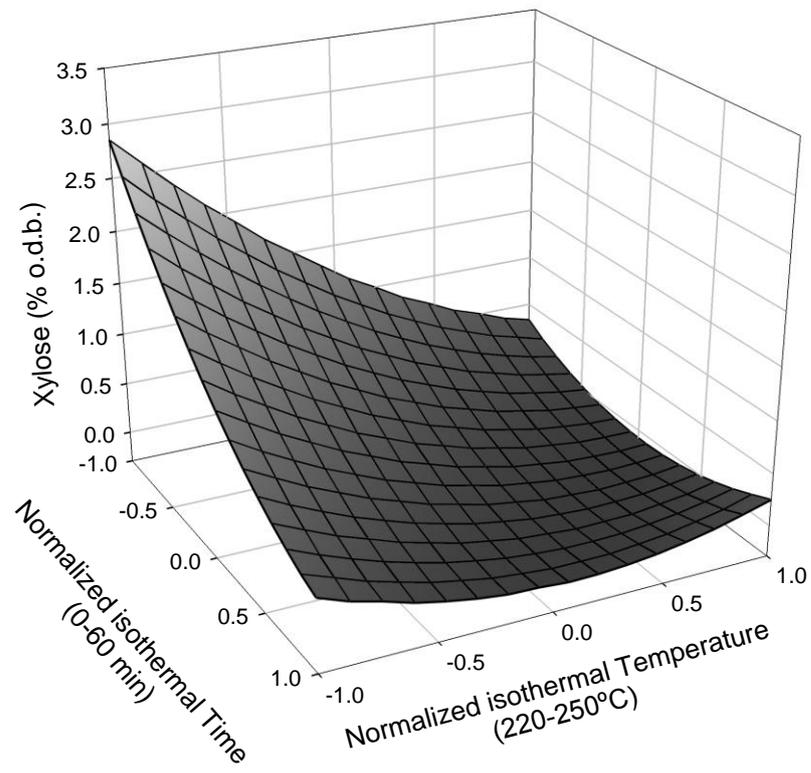
16

17

18

19

20



1 **Figure 4**

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

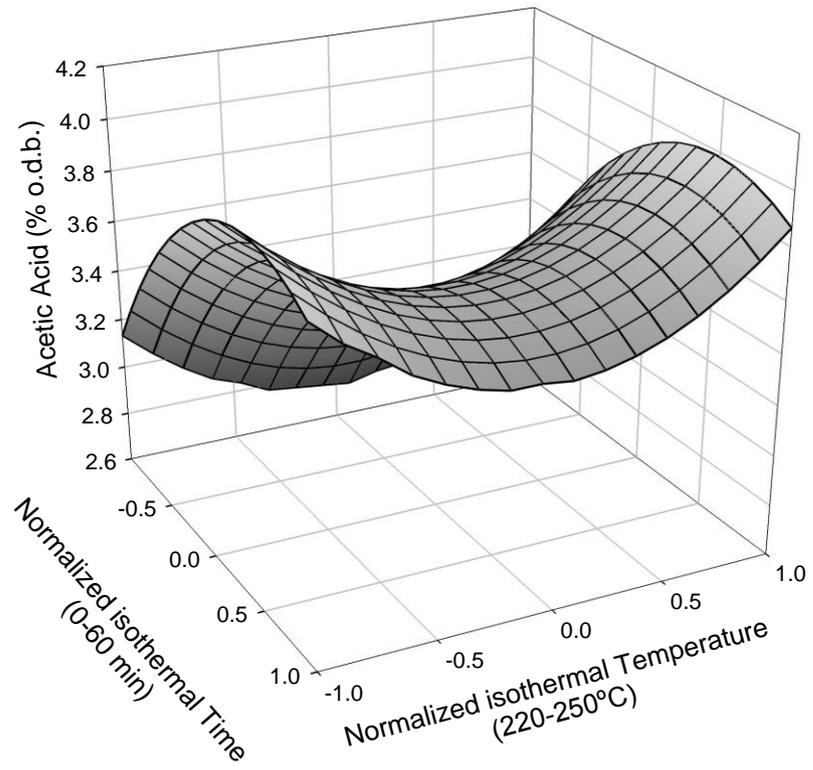
17

18

19

20

21



1 **Figure 5**

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

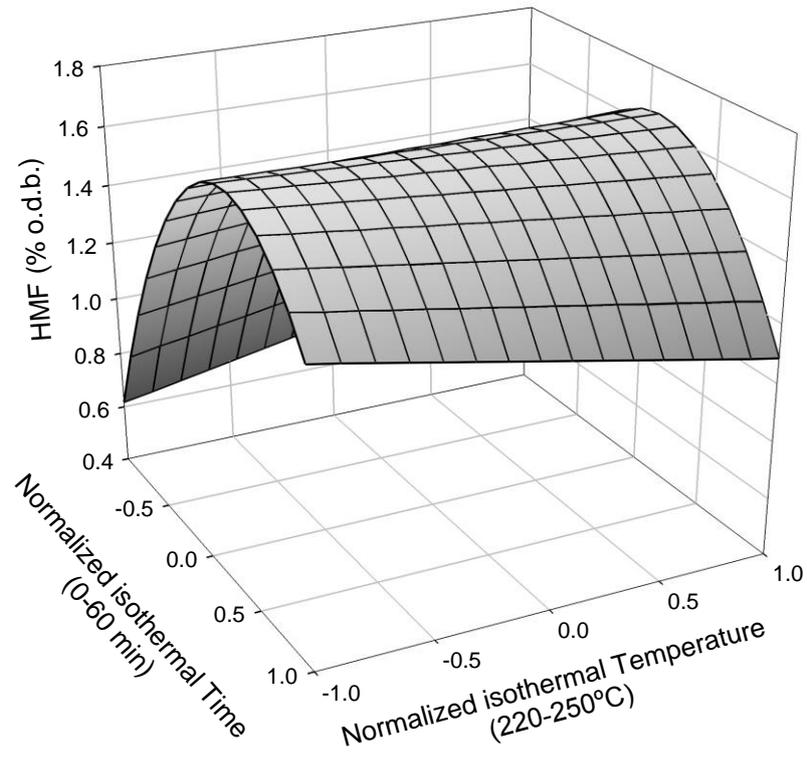
13

14

15

16

17



1 **Figure 6**

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

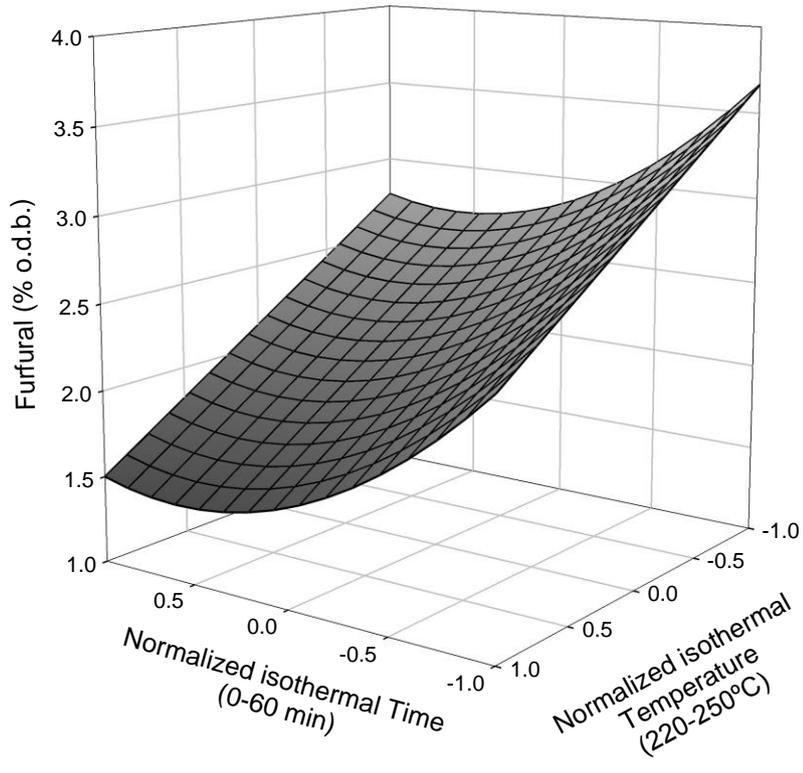
16

17

18

19

20



III.5. Optimización de la Producción de Furfural mediante Autohidrólisis Isoterma de *Eucalyptus globulus*

De manera similar al trabajo expuesto anteriormente para la paja de trigo, se realizó un estudio para el *Eucalyptus globulus*. Las astillas de *Eucalyptus globulus* fueron sometidas a un tratamiento de autohidrólisis isoterma con rangos de temperatura comprendidos entre 220-250°C y tiempos de 0-60 minutos. También se estudió efecto del factor R_0 y la composición de las fases líquidas y sólidas, tanto en productos de extracción como de degradación. La ecuación utilizada es la siguiente:

$$R_0 = t \exp\left(\frac{T-100}{14.75}\right)$$

Se siguió un diseño experimental similar al realizado en el apartado III.4. Con el fin de ser capaz de relacionar los componentes analizados como variables dependientes (glucano, xilano, araban, ácido acético, hidroximetilfurfural, furfural) y con respecto a las variables de operación, consideradas como variables independientes (tiempo de residencia isotérmica y temperatura) con el mínimo número posible de experimentos, se utilizó un diseño factorial completo a tres niveles. Estos niveles son llamados de "alto", "medio" y "bajo" o "-1", "0" y "1", respectivamente. Este diseño experimental se recoge en el artículo del anexo III.3 en la Tabla 2.

En este caso, la optimización se realizó en base a una modelización con redes neuronales. Con objeto de poder predecir en las condiciones óptimas para la máxima concentración de furfural en el licor.

Los resultados obtenidos en estas experiencias se detallan en el artículo: **Furfural production from *Eucalyptus globulus*: Optimizing by using neural fuzzy models.** García-Domínguez M.T.; García-Domínguez J.C. Ferial, M.J., Gómez-Lozano, D.M., López, F., Díaz, M.J. Chemical Engineering Journal 221, 135-192. 2013. (Anexo III.3).

Del mencionado artículo se puede resaltar que, como era previsible, un aumento en el factor de R_0 produce un aumento en el contenido de hemicelulosa en el licor y la subsiguiente reducción en su fase sólida.

La concentración de xilosa medida en el licor fue significativamente mayor para valores bajos de R_0 que bajo los valores superiores de este factor. Estos resultados sugieren que la degradación de la xilosa a otros productos de degradación se producen a altos valores del factor estudiado. Se encontró también un comportamiento similar para la arabinosa.

Por otra parte, la concentración de glucosa no aumenta en proporción equivalente al factor R_0 . las disminuciones de la concentración de la misma observada en los ensayos, este hecho, probablemente, es debido a la degradación de la glucosa a hidroximetil furfural.

Hay varios factores que afectan a la producción de furfural a partir de la hemicelulosas iniciales de la materia prima original tales como la concentración de xilosa inicial, temperatura y tiempo, son variables importantes en los procesos de autohidrólisis.

El rendimiento de furfural si se incrementa significativamente con respecto al factor R_0 (Figura 3 del mencionado artículo).

Aunque una temperatura o tiempo de residencia prolongado, produjo una disminución en el contenido de furfural debido, posiblemente, a la degradación sufrida por este compuesto. Estos resultados indican que, cuando el factor de R_0 se sitúa en valores bajos, se podría considerar las mejores condiciones para la producción de furfural.

El Proceso de autohidrólisis isotérmica mostró un rendimiento máximo en la producción de xilooligosacáridos a 220°C. A esta temperatura el *Eucalyptus globulus* dio un rendimiento máximo de xilosa (3,8% con respecto materia prima inicial). En *Eucalyptus globulus* el aumento en la temperatura de hidrólisis dio como resultado un licor con contenidos más altos de furfural y por tanto bajos contenidos en xilano en el sólido. En consecuencia, las condiciones óptimas de autohidrólisis isotérmicas para la obtención de un alto contenido de furfural podrían encontrar en 60 minutos y 220 °C donde se obtuvieron un 4,4% respecto a la materia prima seca original.

ANEXO III.3

García-Domínguez M.T.; García-Domínguez J.C. Feria, M.J., Gómez-Lozano, D.M., López, F., Díaz, M.J.

Furfural Production from Eucalyptus Globulus: Optimizing by Using Neural Fuzzy Models.

Chemical Engineering Journal 221, 135-192. 2013.

III.6. Optimización de las Condiciones de Operación en el Proceso de Extracción por Hidrólisis Ácida Diluida de Compuestos de Degradación Hemicelulósicos de Paja de Trigo

Tras los tratamientos de autohidrólisis tanto no isoterma como isoterma de los dos materiales objeto de estudio en esta Tesis Doctoral, la paja de trigo y la Madera de Eucalipto, se planteó el objetivo de estudiar los tratamientos de hidrólisis ácida como metodología potencial para la obtención de furfural. De hecho, una revisión de antecedentes en el tema propuesto nos lleva a la idea de que uno de los tratamientos más eficientes para el pretratamiento y extracción de azúcares de la biomasa lignocelulósica es la hidrólisis ácida (Medve et al., 1998; Lenihan et al., 2011).

A priori pues, en este bloque de trabajo se pretende la separación de las hemicelulosas en fase líquida con vistas a su transformación simultánea o en una etapa posterior en furfural mediante hidrólisis ácida. Estos procesos de hidrólisis de materiales lignocelulósicos por vía ácida han sido ampliamente documentados para muchos y diversos materiales, con distintos ácidos con significativos resultados en distintos materiales (Lavarack et al., 2002; Alvira et al., 2010; Brodeur et al., 2011).

Bajo esta posibilidad de tratamiento o aprovechamiento puede considerarse que la paja de trigo es un material disponible en muy alta cantidad en todo el territorio de España y contiene un elevado contenido en hemicelulosas (64-76% de hemicelulosas, Pérez et al., 2007) lo que implica un significativo potencial en la producción de derivados de las mismas.

Hay que indicar, en este apartado, que los resultados obtenidos no han respondido a las expectativas iniciales que la composición del material, o la revisión de antecedentes pudieran sugerir. Se ha optado por la presentación y discusión de los resultados obtenidos para dejar patente lo inadecuado del proceso, al menos en los rangos de las condiciones de trabajo propuestas. Se opta también por una presentación final de los resultados de una forma mucho más resumida que en otros apartados.

III.6.1. Metodología y Condiciones de Extracción.

Las muestras de paja de trigo proceden de plantaciones locales (Huelva, España). Se molieron para pasar por un tamiz de 8 mm de luz, se secaron al aire, se homogeneizaron en un solo lote (de cada material) para evitar diferencias en las composiciones entre alícuotas y se almacenaron. La caracterización del material se llevo a cabo de la forma ya descrita, por molienda hasta un tamaño de partícula <0,5 mm y se sometieron a la determinación de compuestos extraíbles (TAPPI T264 om-88) y para hidrólisis ácida cuantitativa con 72% de H₂SO₄ siguiendo los métodos TAPPI T249 em-85. El residuo sólido después de la hidrólisis se recuperó por filtración y se considera como lignina Klason. Los compuestos (glucosa, xilosa y arabinosa, furfural y 5-hidroximetilfurfural - HMF-) y ácido acético contenidos en los hidrolizados se determinaron por HPLC. Las cenizas se determinaron por calcinación (TAPPI T244 om-93).

El proceso de hidrólisis realizado sobre la paja de trigo fue realizado en un reactor (2 dm³) de acero inoxidable (Parr Instruments Company, Moline, Illinois, EE.UU.). Se utilizó una relación líquido/sólido (LSR) de la materia prima 8 kg de agua/kg en seco base (el contenido de humedad del material se consideró como agua). La relación líquido/sólido ha sido reconocida como un factor importante en el rendimiento de furfural a baja concentración de ácido y su valor óptimo (8-10) se perfiló en estudios previos (García-Domínguez et al., 2013).

En este estudio se han contemplado la optimización de las variables de operación: tiempo y temperatura de proceso, fijándose una concentración de ácido sulfúrico del 0,5 %. El rango de valores para la temperatura de hidrólisis ácida se fijó entre los valores de 130, 150 y 170 °C y el del tiempo de operación entre 30, 45 y 60 minutos.

Cada punto del proceso incluye una fase no isoterma (calentamiento hasta la temperatura de operación), característica del cada equipo de proceso, seguida de una fase a tiempo determinado para cada temperatura evaluada (proceso isoterma), que es la establecida en el párrafo anterior.

Después del tratamiento de hidrólisis ácida, los residuos sólidos se recuperaron por filtración, se lavaron con agua, se secaron al aire, y se determino el rendimiento del proceso. Se analizaron alícuotas de los residuos sólidos en cuanto a su contenido en

humedad y la composición química (por duplicado) utilizando los mismos métodos que para el análisis de la materia prima. Una parte alícuota de los licores se filtró a través de membranas de 0,45 mm y se utilizó para la determinación por HPLC directa de monosacáridos, furfural, HMF, oligómeros y ácido acético. Una segunda alícuota se sometió a hidrólisis cuantitativa, después de la hidrólisis ácida, con un 4% de H₂SO₄ a 121°C durante 45 min. El equipo de cromatografía líquida utiliza una columna BioRad Aminex HPX - 87H a 50 °C se eluyó con 0,01 M de H₂SO₄ a un caudal de 0,6 ml min⁻¹ utilizando un detector de índice de refracción para cuantificar la glucosa, xilosa, arabinosa, ácido acético, HMF y furfural, igual a como se ha descrito en apartados anteriores.

III.6.2. Resultados y Discusión

La caracterización química de paja de trigo utilizada en el presente trabajo de Tesis Doctoral ha sido ya analizada en capítulos anteriores, y no la repetiremos aquí. En general, la composición química del material seleccionado fue similar a la de otras materias primas descritas en la literatura.

Tras la hidrólisis ácida de la paja de trigo, se determinó la concentración y composición de oligómeros buscando las condiciones de máxima extracción en las que se hubiera verificado el mayor incremento en la concentración de xilo-oligómeros, teniendo en cuenta que sucederá una disminución de la concentración de oligómeros a partir de un determinado intervalo de temperatura (entre 130-150°C) que se explica por una mayor degradación a monómeros u otros compuestos de degradación de los derivados hemicelulósicos previamente extraídos.

En general la celulosa, alrededor del 90%, permaneció inalterada en la fase sólida. Las condiciones de reacción en el intervalo considerado, no afectaron a este comportamiento por lo que se puede considerar que la celulosa que queda en el sólido podría ser separada en los procesos posteriores.

En cualquier caso, y como se apuntaba anteriormente los resultados del estudio han sido poco satisfactorios, y por esto, debido a las bajas cantidades extraídas, van a comentarse brevemente y apoyándonos en las representaciones gráficas adjuntas que

contribuyen a apoyar las principales ideas para a la discusión de los resultados, sin una exposición exhaustiva de los resultados obtenidos.

En la figura III.1 se ha representado la cantidad de glucosa extraída (expresada como % de glucano extraído) frente al tiempo de operación a tres niveles de temperatura. Puede observarse que aunque en general no se alcanza el máximo posible de extracción, dicha extracción va aumentando con la temperatura y el tiempo. Se observa un aumento progresivo de la cantidad de glucosa (glucano extraído) a medida que se incrementan ambas variables de operación. Como veremos en los capítulos siguientes sobre extracción de hemicelulosas de madera de eucalipto por hidrólisis ácida, se constata una afección significativamente menor del glucano de la paja de trigo que de la madera de eucalipto en estos procesos de hidrólisis ácida. Las tasas de extracción han sido más bajas y la interpretación de aparentes evoluciones en la gráfica, cabe interpretarlas, en buena medida, como achacables al error experimental propio de los ensayos.

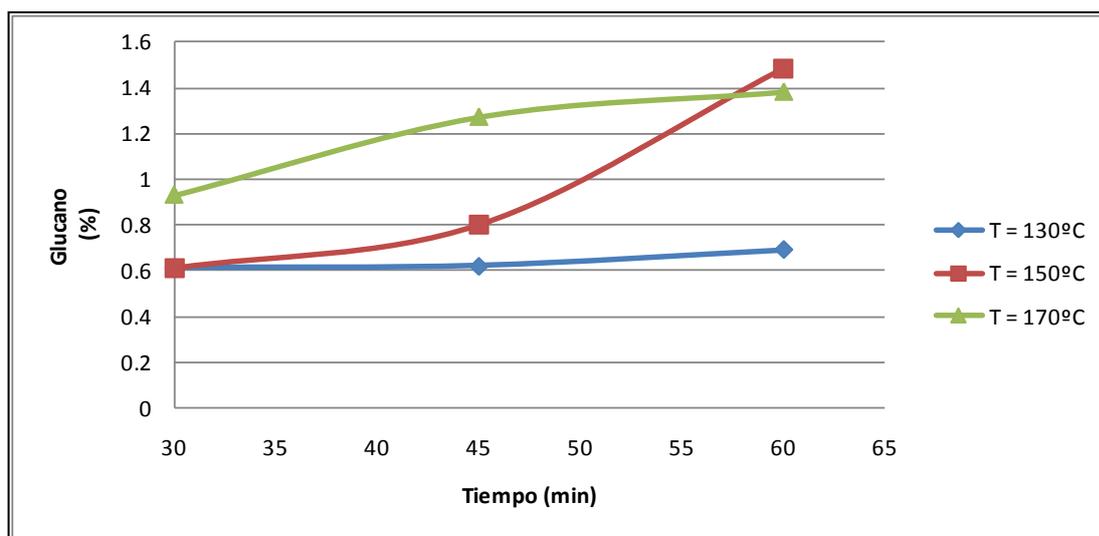


Figura III.1: Evolución del contenido en glucosa en fase líquida posthidrólisis con la temperatura.

Si han sido algo mayores las tasas de extracción de HMF (figura III.2) a 170°C y no encontrando resultados muy diferentes entre los 150 grados y los 130. Se observa una fase meseta que se mantiene en el tiempo hasta los 60 minutos de operación isoterma, manteniendo los mismo niveles o ligeramente más altos. La descomposición del HMF a otros compuestos de degradación, ha sucedido pues en menor medida que sucede en el eucalipto, como veremos en los siguientes capítulos.

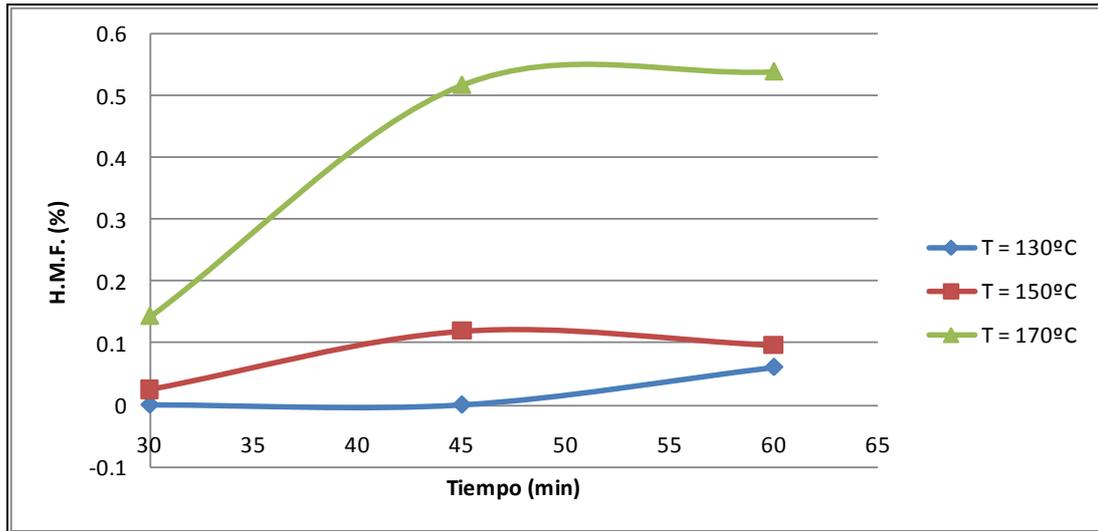


Figura III. 2: Evolución del contenido en 5- hidroximetilfurfural (HMF) en fase líquida posthidrólisis con la temperatura.

En la figura III. 3 observamos una mayor tasa de extracción para la xilosa con la temperatura pero no la degradación inicial importante que veremos se observa en el caso de la madera de eucalipto. Son unos resultados poco concluyentes, a igual que los mostrados en la figura III.4 sobre la tasa de extracción a furfural que permanece baja y sin que suceda un incremento importante acompañado de una disminución de la tasa de extracción de xilosa.

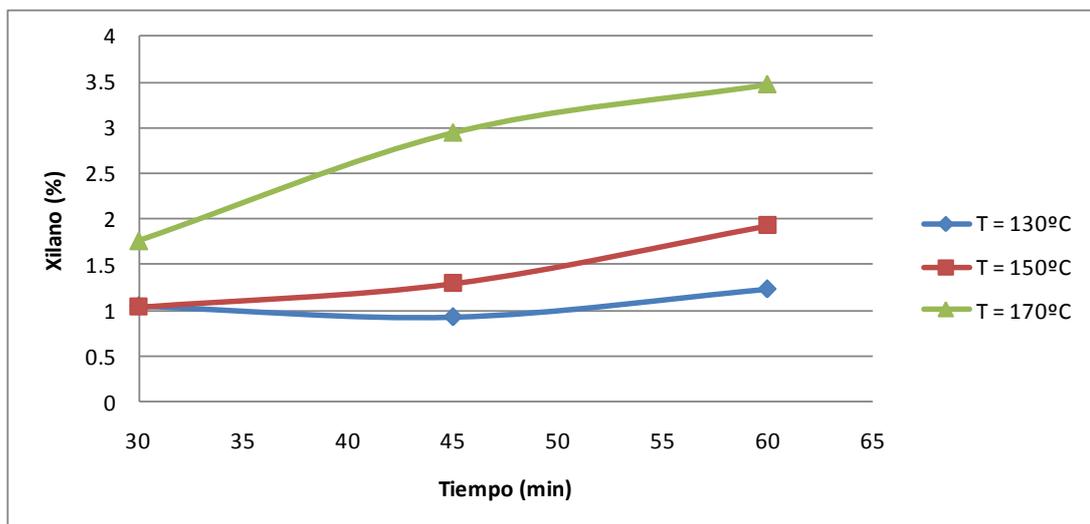


Figura III.3: Evolución del contenido en xilano en fase líquida posthidrólisis con la temperatura.

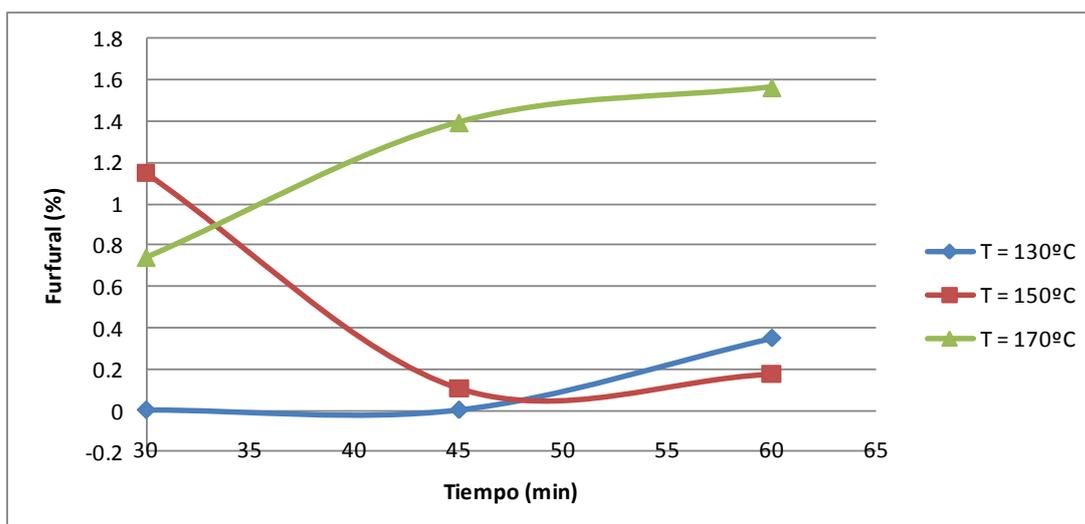


Figura III.4: Evolución del contenido en furfural en fase líquida posthidrólisis con la temperatura.

Por ello se puede concluir que la tasa de deshidratación de la xilosa a furfural no ha sido satisfactoria pese a que si lo había sido la extracción genérica de derivados del xilano de la materia prima.

En el intervalo ensayado, hay una resistencia a la extracción de la fracción de glucano y a la degradación del 5 hidroximetilfurfural muy alta aunque se observa que el aumento de temperatura si favorece la formación de furfural alcanzando un máximo a 220°C

Al ser las tasas de extracción aceptable pero no su transformación a furfural, se puede plantear como conclusión general que, para en el intervalo ensayado, la extracción y transformación en un solo paso no es efectiva.

III.7. Optimización de la Producción de Furfural a partir de *Eucalyptus globulus* por Hidrólisis Ácida en Dos Etapas

El objetivo de este estudio fue optimizar la producción de furfural por hidrólisis ácida en dos etapas, a partir de *Eucalyptus globulus*. El proceso de dos etapas podría proporcionar una fase sólida con menos celulosa degradada y mayores aplicaciones que la fase sólida de una hidrólisis ácida convencional.

Por lo tanto, el proceso se ha optimizado para un doble propósito:

- Maximizar el rendimiento de furfural.
- Minimizar la degradación de celulosa.

Además, un proceso de dos pasos que incluye la separación de la fase sólida después de la primera etapa de hidrólisis, facilitaría la obtención de fracciones que contienen menos productos de degradación como por ejemplo polifenoles.

Por otro lado también permite obtener furfural con un proceso más selectivo ya que el glucano y las fracciones de lignina se eliminan de manera más eficiente después de la primera etapa de hidrólisis ácida.

Además, un proceso de dos pasos que incluye la separación de la fase sólida después de la primera etapa de hidrólisis, facilitaría la obtención de fracciones que contienen menos productos de degradación como por ejemplo polifenoles.

Por otro lado también permite obtener furfural con un proceso más selectivo ya que el glucano y las fracciones de lignina se eliminan de manera más eficiente después de la primera etapa de hidrólisis ácida.

El estudio se realizó utilizando un diseño experimental factorial y se modelizó en base a ecuaciones obtenidas mediante regresión múltiple. Los balances de materia y composiciones de las fases sólida y líquida se evaluaron, en especial en lo que respecta la concentración de furfural y la composición de la fase líquida.

Los resultados obtenidos constituyen el cuerpo del artículo: **Optimization of furfural production by acidhydrolysis of Eucalyptusglobulus in two stages**. F. López, M.T. García, M.J. Fera, J.C. García, C.M. de Diego, M.A.M. Zamudio, M.J. Díaz.. Chemical Engineering Journal 240, 195–201. 2014. (Anexo III.4).

El proceso en dos etapas se resúmen en los siguientes apartados:

A. Primera etapa de hidrólisis ácida de astillas de Eucalyptus globulus.

La condiciones de operación fueron 130 °C, 150 °C y 170 °C de temperatura y unos tiempos de funcionamiento del reactor de 30, 45 y 60 min y unos porcentajes de H₂SO₄ de 0,5%, 1,25% y 2%.

De manera similar a los ensayos anteriores, se utilizó una relación líquido / sólido de 8 kg de agua por kg de materia prima, en base seca. El sólido extraído se analizó .

B. Una segunda etapa de hidrólisis ácida

Se lleva a cabo con el licor obtenido de la primera etapa, con el objetivo de lograr una mayor concentración de furfural .

En este segundo proceso, la condiciones de operación fueron temperaturas de 170 °C, 180 °C y 190 °C y 0, 15 y 30 min de tiempo de funcionamiento así como 2, 1,5 y 1 pH (correspondientes a - 1, 0 y 1 cómo valores normalizados en el diseño experimental respectivamente).

El proceso de hidrólisis ácida en dos etapas propuesto permite una mayor obtención de las cantidades de furfural, a partir de madera de *E. globulus*, que respecto a las obtenidas en los estudios anteriores.

Los rangos de operación iniciales son especialmente adecuados para la extracción de xilosa. En este estudio se observa una cierta independencia del tiempo. La concentración de ácido (pH) es la variable más influyente en la conversión de xilo-oligómeros o xilosa en furfural. Sin embargo es aconsejable utilizar condiciones no isotérmicas y tiempos cortos, ya que se observa unas condiciones óptimas a 170°C y concentraciones bajas de ácido (pH 2). La fase líquida obtenida después de autohidrólisis de la materia prima en

virtud las condiciones óptimas contenían 2,3% de glucosa, 9,8% de xilosa, 2,5% xiloligómeros, 0,6% de arabinosa, 1,1% de furfural y 0,1% 5-hidroximetil furfural.

Las conversiones a furfural medidos fueron mayores que 10 g/L, que equivale a una conversión del 40% del xilano inicialmente presente en el la materia prima.

ANEXO III.4

**F. López, M.T. García, M.J. Feria, J.C. García, C.M. de Diego, M.A.M.
Zamudio, M.J. Díaz**

**Optimization of Furfural Production by Acid Hydrolysis of *Eucalyptus
globulus* in Two Stages**

Chemical Engineering Journal 240, 195–201. 2014.

III.8. Proceso de Extracción de Hemicelulosas a partir de la Paja de Trigo Mediante Extracción Alcalina en Frío

El propósito de este trabajo fue examinar y optimizar las condiciones para la extracción alcalina en frío de hemicelulosa de la paja del trigo y su posterior precipitación con etanol.

En el estudio se utilizó un diseño experimental de composición central 2^n que permitió la obtención de un polinomio de segundo orden como superficie de respuesta. El polinomio permitió relacionar las variables dependientes: rendimiento del sólido, lignina Klason, glucano y hemicelulosa totales (xilano + arabano + grupos acetilos) del residuo sólido, así como lignina Klason, glucosa y hemicelulosas totales contenidas en el líquido de extracción; con las variables independientes del proceso de extracción: concentración de sosa, temperatura y tiempo.

Basandose en estudios anteriores, se seleccionaron las siguientes condiciones de operación: concentraciones de sosa, 80, 100 y 120 g L⁻¹, temperaturas de extracción, 20, 30 y 40 °C y tiempos de tratamiento, 30, 60 y 90 minutos. La relación líquido/sólido fue de 15/1 para todos los experimentos.

En la figura III.5, se muestra un esquema detallado del procedimiento de extracción utilizado.

Los resultados obtenidos detallados se exponen en el artículo: **Search for optimum conditions of wheat straw hemicelluloses cold alkaline extraction process**. Juan C. García, M.J. Díaza, M.T. Garcia, M.J. Feria, D.M. Gómez, F. López. *Biochemical Engineering Journal* 71, 127– 133. 2013. (Anexo III.5).

En general, se puede destacar al analizar la composición de la fase sólida después de la extracción alcalina que el contenido de glucano se ve relativamente poco afectado en comparación con la composición inicial de la materia prima original observandose una disminución de entre el 1,1% y el 11,2% de contenido de glucano. Siendo las hemicelulosas la fracción más afectada por la extracción alcalina en frío disminuyendo considerablemente sus porcentajes respecto a la materia prima original. En este sentido, la fracción de xilano disminuyó de 59,6% a 26,4% y la de arabano de 38,8% a 6,0%.

Se observó un alto rendimiento de extracción al medir los contenidos de los compuestos en la fase líquida, debido fundamentalmente a la extracción altamente selectiva de las hemicelulosas (30,1 a 59,2%).

La paja de trigo, que contiene más del 25% de hemicelulosas (xilano + arabano + grupos acetilos) y menos de 19% de lignina, puede suponer una materia prima eficaz para la separación selectiva de la fracción de hemicelulosa por extracción alcalina en frío.

Este proceso se desarrolla de manera óptima a una temperatura de 40°C, y un tiempo de funcionamiento de 90 min así como una concentración de álcali de 100 g L⁻¹. Estas condiciones permiten que el 56,1% del total de la hemicelulosa y un 59,1% del total de la lignina presente inicialmente en la materia prima se extraigan en la fase líquida.

La posterior separación de la hemicelulosa en la fracción líquida de la extracción alcalina en frío por precipitación con etanol permite que el 39,4% de toda la hemicelulosa presente en la materia prima pueda ser recuperada. También la fracción precipitada contiene sólo 10,3% de lignina, lo que representa el 12% la presente en la materia prima original.

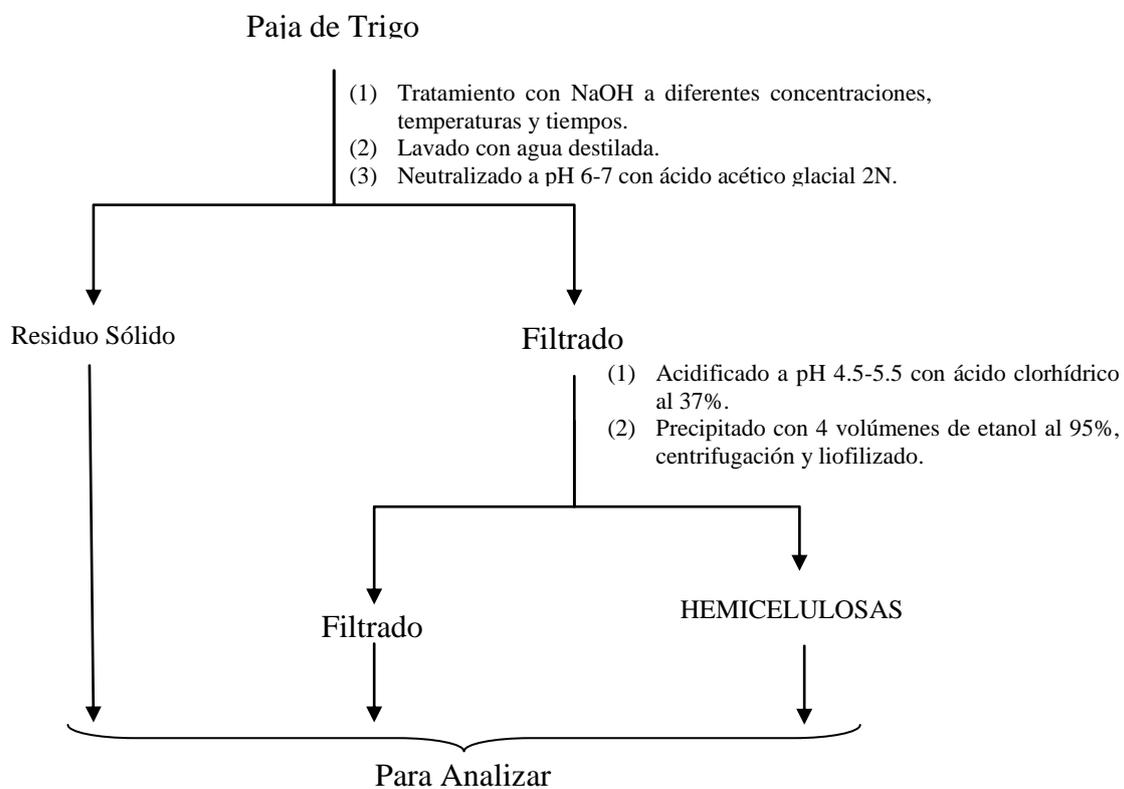


Figure III.5: Esquema para la extracción de hemicelulosas de la paja de trigo.

ANEXO III.5

**Juan C. García, M.J. Díaza, M.T. Garcia, M.J. Feria, D.M. Gómez, F.
López**

**Search for Optimum Conditions of Wheat Straw Hemicelluloses Cold
Alkaline Extraction Process**

Biochemical Engineering Journal 71, 127– 133. 2013.

III.9. Proceso de Extracción de Hemicelulosas a Partir del *Eucalyptus globulus* mediante Extracción Alcalina en Frío

El presente capítulo se enmarca en el esquema general de los trabajos de la Tesis Doctoral, en el que tras los ensayos de modelización y optimización de etapas de autohidrólisis para la extracción de hemicelulosas de *Eucalyptus globulus* y paja de trigo con vistas a la obtención de furfural, se propone el ensayo de procesos de hidrólisis ácida en una o dos etapas y procesos de extracción alcalina en frío para la extracción de la fracción de hemicelulosas de ambos materiales.

Bajo este esquema operacional, los trabajos que se describen en el presente epígrafe son resultado de un planteamiento inicial en el que se pretende separar las hemicelulosas de la forma lo más íntegra posible de la fase líquida y su posterior transformación, en una segunda etapa, en furfural. Esta separación se intenta mediante una extracción en medio altamente alcalino y a baja temperatura (no superior a 40°C) por lo que se denomina “en frío”.

Los antecedentes en que nos hemos apoyado para la propuesta de este tipo de procesos sobre la madera de *Eucalyptus globulus* son de dos tipos. Los bibliográficos, en cuanto a trabajos previos de otros autores y la experiencia previa del Equipo de trabajo en el que se enmarca el trabajo de Tesis Doctoral.

Así, se encuentran interesantes resultados de otros autores con distintas biomásas lignocelulósicas y residuales (Carvalho et al., 2008; Taherzadeh and Karimi, 2008; Kumar et al., 2009; McIntosh y Vancov, 2011; Vandebossche et al., 2014), que abogan por el interés potencial de estos procesos para la extracción de la fracción de hemicelulosas susceptibles de su transformación a furfural.

Adicionalmente, los trabajos realizados en el marco de la presente Tesis Doctoral sobre la extracción alcalina en frío de hemicelulosas de paja de trigo, y la aplicación de la fracción sólida resultante para la obtención de papel (García et al., 2013).

Sin embargo, hay que indicar que los resultados no han respondido a las expectativas iniciales por lo que en este capítulo solo se ha pretendido dejar constancia de lo inviable del proceso de extracción alcalina en frío sobre madera de *Eucalyptus globulus*, en las

condiciones de trabajo propuestas. Se ha optado por una presentación final de los resultados de una forma mucho más resumida que en los apartados anteriores.

III.9.1. Metodología y Condiciones de Extracción.

Se aplicó un método para la extracción de hemicelulosas del *Eucalyptus globulus* utilizando una etapa de alcalina en frío y precipitación con etanol previa separación de la fase sólida. En un ensayo previo se utilizaron condiciones similares a las óptimas encontradas para biomásas con características similares según el estudio bibliográfico realizado (los trabajos más relevantes se han mostrado en el apartado anterior). Mediante esto, ha sido utilizado un hidromódulo de 8:1, concentración NaOH 120 gr L⁻¹, temperatura de 40°C, agitación periódica cada 10 minutos, tiempo 90 minutos.

Tras el tratamiento se separa sólido de líquido, a estas dos fracciones se les hace los siguientes tratamientos al licor, mediante la adición de ácido (CIH al 37%), se lleva a pH 4,5-5,5. Se le añade etanol y se centrifuga hasta obtener las hemicelulosas que se liofilizan y se analizan junto al licor restante para realizar los balances de materia correspondientes. Mediante un método similar se analiza el sólido para el correspondiente balance de materia. Todos los ensayos han sido realizados por triplicado.

III.9.2. Resultados y Discusión.

En la figura III.6 se observa la separación realizada mediante HPLC de los patrones y los tiempos de residencia de estos para tomar referencias del tiempo a que debe salir cada uno de los monómeros a evaluar.

Dicho cromatograma, realizado en el mismo día que los de las muestras extraídas, se presenta para ilustrar el descarte de errores de funcionamiento del equipo. Para realizar una comparación efectiva y observar los cambios producidos tras la extracción alcalina, en la figura III.7 se observa el cromatograma perteneciente a la muestra de licor extraído tras la extracción alcalina.

Las hemicelulosas extraídas en el licor deberían detectarse, como se observa, para los tiempos de los patrones principales, no se obtiene perfil alguno, en los tiempos de residencia a los cuáles deberían estar los monómeros con excepción del ácido acético, por

lo que no se observa extracción efectiva.

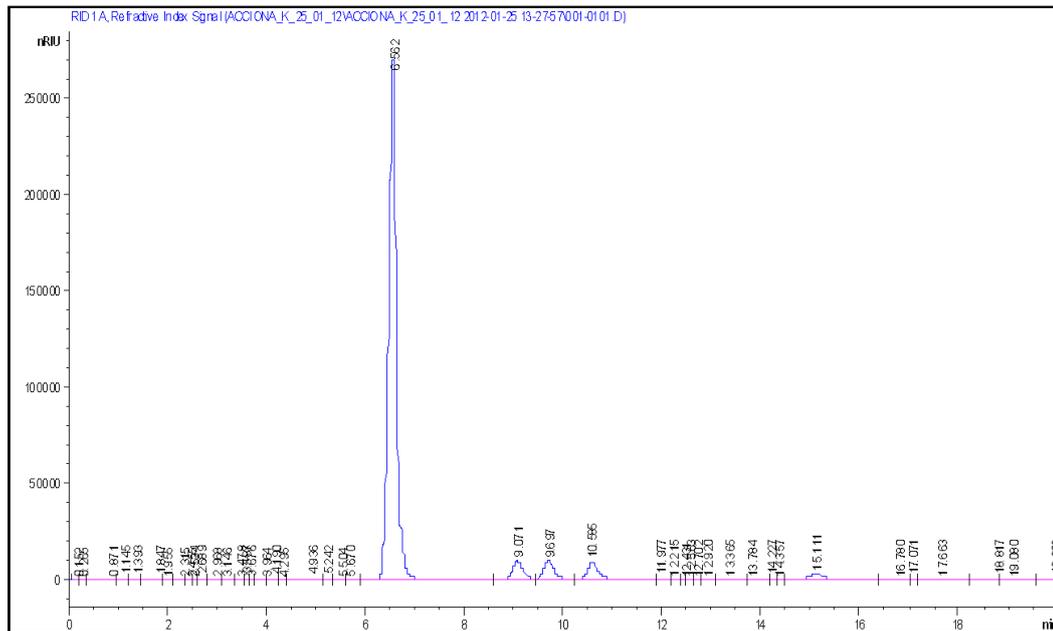


Figura III.6: Cromatograma correspondiente a los patrones introducidos en el ensayo: Glucosa, Xilosa, Arabinosa, Ácido acético.

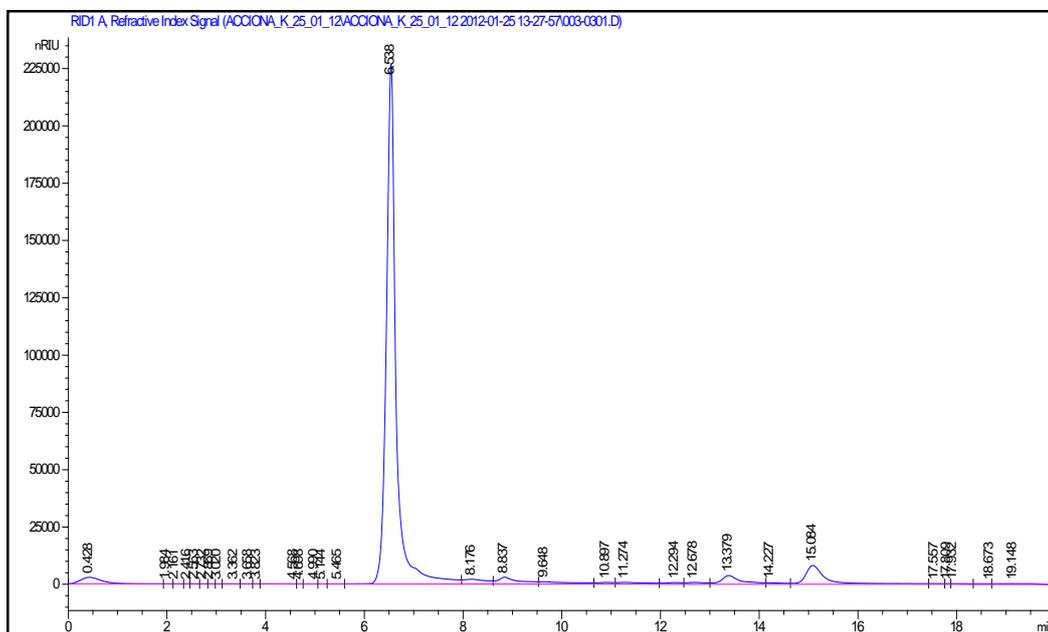


Figura III.7: Cromatograma correspondiente al licor extraído en el primer paso del proceso de extracción.

Los datos obtenidos a 90 minutos de tiempo de reacción no fueron efectivos para la obtención real de hemicelulosas y su separación del sólido correspondiente. La extracción

supone entre un 7-10% de extracción (no es constante en los ensayos) de xilosa del original, muy por debajo de la extracción obtenida mediante hidrólisis ácida que se situó por encima del 70%.

Para intentar mejorar la efectividad de la extracción alcalina se realizaron ensayos aumentando a 180 min de tiempo de operación cuyos datos se exponen a continuación.

De manera similar a los datos expuestos para el ensayo a 90 min, en la figura III.8 se observa el cromatograma perteneciente a la muestra de licor extraído a 180 min. También en este licor deberían estar las hemicelulosas extraídas del sólido y disueltas aunque, como se observa, para los tiempos de los patrones principales, tampoco se observa perfil alguno, en los tiempos de residencia a los cuáles deberían estar los monómeros también con excepción, antes señalada, del ácido acético.

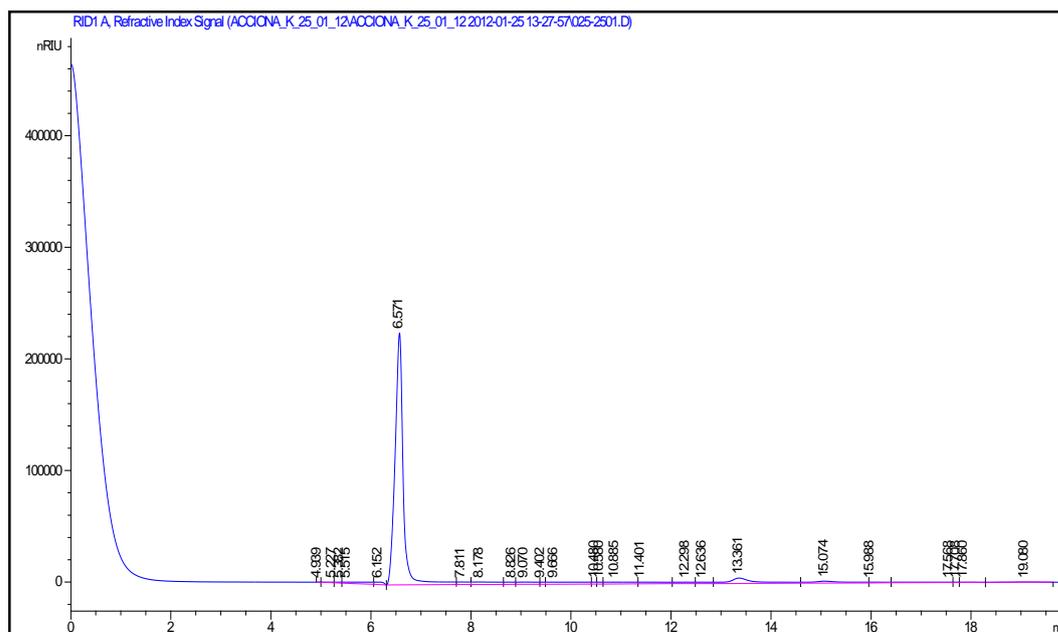


Figura III.9: Cromatograma resultante licor tras 180 min de tratamiento alcalino.

Aunque el perfil del cromatograma no era significativo, se procedió a la post hidrólisis del licor para asegurar que, aunque no habían sido identificados, no existían monómeros identificables.

De manera, similar a lo encontrado tras 90 minutos de operación, en los ensayos a 180 minutos, se observa una baja tasa de extracción. Dicha extracción tiene una

efectividad similar a la obtenida con 90 minutos de tiempo de operación (10%).

III.9.3. Conclusiones

En el estudio de los resultados obtenidos tras la extracción alcalina de las hemicelulosas del *Eucalyptus globulus* a baja temperatura se observan unas bajas concentraciones de glucosa, xilosa y arabinosa en el licor obtenido.

Esto puede ser debido a que estas moléculas en el *Eucalyptus globulus* presentan estructuras con fuertes uniones que hacen muy difícil una separación alcalina efectiva.

Los ensayos a diferentes tiempos corroboran la baja efectividad de las extracciones no apreciándose diferencias significativas entre las cantidades obtenidas en el licor a 90 y 180 minutos.

La conclusión general es que la madera de *Eucalyptus globulus* es mucho más refractaria a este proceso de extracción que otros materiales ensayados.

IV

CONCLUSIONES



Universidad
de Huelva

IV. Conclusiones

Las principales conclusiones a las que se llega en el trabajo realizado en la presente Tesis Doctoral se detallan a continuación:

- C.1.** La autohidrólisis tanto isoterma como no isoterma de la paja de trigo y de *Eucalyptus Globulus*, son procesos adecuados para la obtención de Furfural, En el caso del proceso no isoterma, los máximos rendimientos en xilooligosacáridos se obtienen entorno a los 220°C para ambos materiales. A esta temperatura, se obtuvieron 0,9 g y 6,47 g de xilosa respectivamente para ambos materiales a partir de 100 g de materia prima inicial seca.
- C.2.** El incremento de la temperatura de hidrólisis de *Eucalyptus globulus* hasta 240°C proporciono una fase líquida con un contenido en furfural de 4,45 g a partir de 100 g de materia prima seca (lo que supone un 25% del xilano inicialmente presente en el material) y un contenido en ácido acético de 4,49 g. En el caso de la paja de trigo, se constata una más rápida deshidratación de la xilosa y ya se obtienen 4,25 g de furfural a partir de 100 g de materia prima seca (el 26% del xilano inicial) a una temperatura de 220. A 240° C se obtienen 4,54g de furfural (el 28% del xilano inicial).
- C.3.** En el proceso de autohidrólisis isoterma sobre *Eucalyptus globulus*, los máximos rendimientos en la producción de xilooligosacáridos se encuentran también a 220°C (se extrae un 3,8 % de xilosa respecto a la materia prima inicial y una extracción cuantitativa de arabinosa y ácido acético) y la máxima producción de furfural se ha alcanzado con un tiempo de operación de 60 minutos y 220 °C a las que se obtiene un 4,4% en base seca respecto a la materia prima.
- C.4.** En el proceso de autohidrólisis isoterma sobre paja de trigo los mayores rendimientos en xilooligosacáridos se obtuvieron a temperaturas entre 220 y 235 °C. Se alcanzaron porcentajes de extracción del 7,4% en base seca que suponen un 92% de la hemicelulosa inicial, a tiempos cortos del proceso de autohidrólisis isoterma. Las máximas conversiones a furfural se consiguieron a temperaturas de 200 °C y tiempo 0 del proceso isoterma (4 % en base seca), que coincide, prácticamente con lo expresado por el proceso de autohidrólisis no isoterma.
- C.5.** Se ha revelado como más selectivo en la producción de furfural a partir de madera de *Eucalyptus Globulus*, un proceso en dos etapas de hidrólisis ácida. En la primera

etapa, la extracción de xilosa es prácticamente cuantitativa a 170°C, un 2% de concentración de ácido sulfúrico (que puede considerarse muy bajo) e independiente del tiempo de operación. La composición de la fase líquida obtenida en estas condiciones optimizadas fue de un 2,3 % de glucosa, 9,8 % de xilosa, 2,5 % de xilooligómeros, 0,6 % de arabinosa, 1,1 % de furfural y 0,1 % de 5-OH metil furfural.

- C.6.** En una segunda etapa de hidrólisis ácida para la conversión de xilooligómeros y xilosa a furfural, la concentración de ácido se ha revelado como la variable más influyente del proceso. Las conversiones a furfural obtenidas fueron mayores de 10g/L, lo que supuso una conversión del 40% del xilano inicialmente presente en la materia prima. En el proceso de optimización, se obtuvieron rangos de extracción de hemicelulosas entre el 32 y el 57,7 % y extracción de xilano entre el 40,5 y el 84% respecto a sus contenidos en la materia prima inicial. Adicionalmente, la contaminación de glucooligómeros fue baja, inferior al 4% de la materia prima inicial.
- C.7.** En similares condiciones de operación, la producción de furfural a partir de paja de trigo utilizando dos etapas de hidrólisis ácida se ha revelado como un proceso inadecuado por las bajas conversiones a furfural que se han obtenido en comparación con la madera de eucalipto.
- C.8.** Sin embargo, la extracción alcalina en frío se muestra cómo un proceso muy efectivo para la separación selectiva de hemicelulosas a partir de la paja de trigo. Las condiciones óptimas encontrada en el proceso de optimización fueron de 40 °C, 90 minutos de tiempo de operación y una concentración de hidróxido sódico de 100g/L. En estas condiciones, el 56,1% de la hemicelulosa y el 59,1% de la lignina inicialmente presentes en la materia prima se extrayeron en la fase líquida. La posterior separación de la hemicelulosa en la fracción líquida de la extracción alcalina en frío por precipitación con etanol permite fue relativamente selectiva. Se recupera el 39,4% de toda la hemicelulosa presente en la materia prima, con solo un 10,3 % de lignina, que supone un 12 % de la inicialmente presente en la materia prima.
- C.9.** En similares condiciones de operación, la extracción de hemicelulosas a partir de la madera de eucalipto mediante procesos de extracción alcalina en frío, revelan que *Eucalyptus globulus* es un material mucho más refractario a este proceso de extracción. Se observan unas bajas concentraciones de glucosa, xilosa y arabinosa

en el licor obtenido. Los ensayos a diferentes tiempos corroboran la baja efectividad de las extracciones no apreciándose diferencias significativas entre las cantidades obtenidas en el licor a 90 y 180 minutos.

V BIBLIOGRAFÍA



Universidad
de Huelva

V. BIBLIOGRAFÍA

- Aitken, M.D., Heck, P.E. (1998). Turnover capacity of coprinus cinereus peroxidases for phenol and monosubstituted phenols. *Biotechnology Progress*, 14, 487-402.
- Alfaro, A., López, F., Pérez, A., García, J.C., Rodríguez, A. (2010). Integral valorization of tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) under hydrothermal and pulp processing. *Bioresour Technol.* 101, 7635-7640.
- Alfaro, A., Rivera, A., Pérez, A., Yáñez, R., García, J.C., López, F. (2009). Integral valorization of two legumes by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology*, 199, 440-445
- Altafini, C., Wander, P., Barreto, R. (2003) Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. *Energy Conversion and Management*. 44, 2763-2777.
- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M., Negro, M.J.(2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource Technology*, 101, 4851-4861.
- Amiri, H., Karimi, K., Roodpeyma, S. (2010). Productions of furans from rice straw by single-phase and biphasic systems. *Carbohydrate Research*, 345, 2133-2138
- Antal, M.J., Leesomboon, T., Mok, W.S., Richards, G.N.(1991). Mechanism of formation of 2-furaldehyde from d-xilose. *Carbohydrate Research*. 217, 71-85.
- Arjona, I., (2008). Aplicación de procesos biotecnológicos a la eliminación de color en papel reciclado. Estudio de la aplicación del sistema lacasa-mediador. PhD Thesis. UPC.
- ASPAPPEL (2011). Memoria de sostenibilidad. Sector Papel. Ed. ASPAPPEL. Asociación Española de Fabricantes de Pasta, Papel y Cartón. Madrid (España)
- Baldrian, P. (2006). Fungal laccases-occurrence and properties. *FEMS Microbiol Rev.* 30, 215-42.

- Baldrian, P., Valášková, V., Merhautová, V., Gabriel, J. (2005). Degradation of lignocellulose by *Pleurotus ostreatus* in the presence of copper, manganese, lead, and zinc, *Research in Microbiology*, 156, 670–676.
- Basu, P. (2010) *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Academic Press. Burlington. USA, p. 376.
- Beenackers, A. A. C. M. Van Swaaij, W. P. M. (1984). Methanol from wood . Process principles and technologies for producing methanol from biomass. *International Journal of Solar Energy*, 2, 349-367.
- Berglund, K. (2008). Succinic acid production from xylan: Fermentation using mixed sugars feedstocks. *Wood Biorefinery Conference*. 11-14 Marzo. Estocolmo (Suecia),.
- Bland, D. E. (1966). Colorimetric and chemical identification of lignins in different parts of *Eucalyptus botryoides* and their relation to lignification. *Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 20(1) 12-21.
- Blanch, H.W., Wilke, C.R. (1983) Sugars and chemicals from cellulose. *Rev. Chem. Eng.* 1, 72-119.
- Boerjan, W., Ralph, J., Baucher, M. (2003). Lignin Biosynthesis *Annual Review of Plant Biology* Vol. 54: 519-546 (Volume publicado en June).
- Brandt, A., Michael J., Trang Q., Leak , R., Welton, T.(2011). Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid–water mixtures. *Green Chem.*, 13, 2489-2499.
- Brienzo, M., Siqueira, A.F., Mialgres, A.M.F. (2009). Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction. *Biochemical Engineering Journal*, 46, pp.199-204.
- Broda, P.(1995) .*Biotechnology for the paper industry*. Paper technology .vol.36. pp. 39-41.

-
- Buchholz, R.F., Quinn, D.W., 1994. Particulate fertilizer dust control. Patent U.S. no. 5,360,465.
- Buranov, A.U., Mazza, G. (2010). Extraction and characterization of hemicelluloses from flax shives by different methods. *Carbohydrate Polymers*, 79, 17-25.
- Buswell, J.A., Odier, E. (1987). Lignin biodegradation. *Crit. Rev. Biotechnology*. 6, 1-60.
- Canettieri, E.V., George Jackson de Moraes, G., Rocha, J., Joao Batista, J. (2007). Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulosic fraction of *Eucalyptus grandis* residue using response Surface methodology. *Bioresource Technology*, 98, 422–428.
- Cañas, A.I., Camarero, S., 2010. Laccases and their natural mediators:biotechnological tools for sustainable eco-friendly processes. *Biotechnology Advance* 28, 694-705.
- Caparrós, S. (2007). Fraccionamiento integral de vegetales no alimentarios para la obtención de pasta celulósica y subproductos. PhD Thesis. UHU.
- Caparrós, S., Ariza, J., López, F., Nacimiento, J.A., Garrote, G., Jiménez, L. (2008b). Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks. *Bioresources Technology*, 99, 1368-1372.
- Carrasco, F. (1996). Determinación del rendimiento en furfural obtenido por hidrólisis ácida en planta piloto. *Revista internacional de información tecnológica*, 7, 57-69.
- Carvalho, F., Duarte, L.C., Gírio, F.M. (2008). Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 67, 849-864.
- Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T.F. (2005). Biomass gasification kinetics: influence of pressure and char structure. *Combustion Science and Technology* 177 , pp.765-791.
- Chabannes, M., Ruel, K., Yoshinaga, A., Jauneau, A., Joseleau, JP., Boudet AM. (2001). In situ analysis of lignins in transgenic tobacco reveals a differential impact of individual transformations on the spatial patterns of lignin deposition at the cellular and subcellular levels. *Plants Journal*. .28,271-82.

- Chen, C.L., Chang, H.M. (1985). Chemistry of Lignin Biodegradation. Biosynthesis and biodegradation of wood components. Higuchi. T. (Ed.), Academic Press, Orlando. pp. 535-555.
- Chen, HZ. and Liu, LY. (2007). Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction. *Bioresource Technology*, 98, 666–76.
- Cherubini, F. Ulgiati, S. (2010). Crop residues as raw materials for biorefinery systems - A LCA case study. *Applied Energy* 87, 47-57.
- Cherubini, F., Jungmeier, G., Wellisch, M., Willke, T., Skiadas, I., Van Ree, R., De Jong, E.(2009). Toward a common classification approach for biorefinery systems. *Biofuels. Bioproduction Biorefinery*, 3, 534–546.
- Chheda, J.N., Roman-Leshkov, Y., Dumesic, J.A.(2007). Production HMF and furfural by deshydration of biomass derived mono and polysaccharides. *Green Chemistry*, 9, 322-350.
- Chirat, C., Lachenal, D., Dufresne, A. (2010). Biorefinery in a kraft pulp mill: From Bioethanol to cellulose nanocrystals. *Cellulose Chemistry and technology*, 44, 59-64.
- Christiernin, M., Ohlsson, AB., Berglund, T., Henriksson, G. (2005). Lignin isolated from primary walls of hybrid aspen cell cultures indicates significant differences in lignin structure between primary and secondary cell wall. *Plant Physiology and Biochemistry*, 43, pp. 777-785.
- Chung, Deborah. (2012). Carbon fiber composites. Ed. Butterworth-Heinemann. USA.
- Chung, I., Weistsman, Y. (1994). A mechanics model for the compressive response of fiber reinforced composites. *International journal of solids and structures*, 31, 2519-2536.
- Clark, H. (2007). Green chemistry for the second generation biorefinery - Sustainable chemical manufacturing based on biomass. *Journal Chemical Technoogy. Biotechnology*, 82, 603-607.

-
- Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S. (2013). Conversion of biomass platform molecular into fuels additives and lignin hydro carbon. *Fuels*, 16, 516-547.
- Clough, T.J., 1996. Copper and zinc recovery process from sulfide ores. Patent U.S. 5,575,334.
- Cobuloglu, H.I. Bueyuektahtakin, I.E. (2014). A mixed-integer optimization model for the economic and environmental analysis of biomass production. *Biomass Bioenergy* 67, 8–23.
- Corella, J., Toledo, J.M., Molina, G. (2007). A Review on Dual Fluidized-Bed Biomass Gasifiers. *Industrial Engineering Chemistry and Research*, 46, 6831-6839.
- Corma, A., De La Torre, O., Renz, M., Villandier, N. (2011). Production of high-quality diesel from biomass waste products. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50, 2375-2378.
- Dahlman, O. (2008). Processing of xylan from hardwood spent cooking liquors. *Wood Biorefinery Conference*. 11-14, Marzo. Estocolmo (Suecia),.
- Damartzis, T., Zabaniotou, A. (2011) .Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design .*Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 366-378.
- Dashtban M, Schraft H, Qin W.(2009). Fungal bioconversion of lignocellulosic residues; opportunities & perspectives. *International Journal Biology Sci.* 5, 578–595.
- Dashtban, M., Buchkowski, R., Wensheng, Q. (2011). Effect of different carbon sources on cellulase production by *Hypocrea jecorina* (*Trichoderma reesei*) strains. *Int. J. of Biochemistry and Molecular Biology*, 2, 274-286.
- De Jong, W., Marcotullio, G. (2010). Overview of biorefineries based on co-production of furfural, existing concepts and novel developments. *International Journal Chemistry Reactor Engineering* 8, A69.

- Debdoubi, A., El Amarti, A., Colacio, E., Blesa, M.J., Hajjaj, L.H. (2006). The effect of heating rate on yields and compositions of oil products from esparto pyrolysis. *International Journal of Energy Research*, 30, 1243-1250.
- Delidovich, I., Hausoul, P.J.C., Deng, L., Pfützenreuter, R., Rose, M., Palkovits, R. (2016). Alternative monomers based on lignocellulose and their use for polymer production, *Chemical Rewier*. 116, 1540–1599.
- Demirbas, A. (2009). Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*. 50, 2782-2801.
- Denise, S., Ruzene D. P. (2008). Agro-Industrial Residue: Wheat Straw. *Biochem BioTotal global agricultural and footprint associated with UK food supply 1986–2011. Global Environmental Change*, Volume 43, 72-81.
- Detroit, W.J., Sanford, M.E. (1989). Oil well drilling cement dispersant. Patent U.S. 4846888.
- Di Blasi, C. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 47-90.
- Dias, AA., Freitas GS., Marques, GSM., Sampaio, A., Fraga, IS., Rodrigues, MAM. (2010). Enzymatic saccharification of biologically pre-treated wheat straw with white-rotfungi. *Bioresource Technoly* .15,6045-6050.
- Docquier, S., Kevers, C., Lambe, P., Gaspar, T., Dommès, J. (2007). Beneficial use of lignosulfonates in in vitro plant cultures: stimulation of growth, of multiplication and of rooting. *Plant Cell Tissue Organ Cult.* 90, 285.
- Dorez, G., Ferry, L., Sonnier, R., Taguet, A., Lopez-Cuesta, JM. (2014). Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fiber. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 323-331.
- Duarte, L.C., Esteves, M.P., Carvalheiro, F., Girio, F. (2007). Biotechnological valorization potential indicator for lignocellulosic materials. *Biotechnology Journal*, 2, 1556-1563.

-
- Dumitrescu, L., Petrovici, V., Tica, R., Manciulea, I., (2002). Reducing the environment hazard using the lignosulfonates as copolymerization partners *Environmental Engineering Manage Journal* 1, 437-446.
- Dekker, R.F.H. y Wallis, A.F.A. (1983). Autohydrolysis- Explosion as pretreatment for the enzymic saccharification of sunflower seed hulls. *Biotechnol. Lett.* 5, 311-316.
- Dutta, S., De, S., Saha, B., Alam, M.I. (2012). Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. *Catalysis Sci. Technology.* 2, 2025-2036.
- De Souza Santos, M. (2004). *Solid Fuels Combustion and Gasification, Modeling, simulation and equipment operation.* Ed. Marcel Dekker Inc. New York.
- Eberhardt, T.L., Young R.A. (1996). Conifer Seed Cone Polysaccharides and Lignin. 401. *Holzforschung.* 50, 401-407.
- Ebringerová, A., Hromádková, Z. (2009). An overview on the application of ultrasound in extraction, separation and purification of plant polysaccharides. *Central European Journal of Chemistry*, 8, 243-257.
- Egüés, I., Eceiza, A., Labidi J. (2013). Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties. *Industrial Crops and Products*, 47, 331-338.
- Elegir, G., Panizza, E., Canetti, M. (2000). Neutral-enzyme-assisted deinking of xerographic office waste with a cellulase-amylase mixture. *Tappi J.* 83, 71-72
- Erickson, J.C. (2007). Overview of thermochemical biorefinery technologies. *International Sugar Journal.* CIX (1299), 163-173.
- Erlich, C., Bjornbom, E., Bolado, D., Giner, M., Fransson, T.H. (2006). Pyrolysis and gasification of pellets from sugar cane bagasse and wood. *Fuel.* 85, 1535-1540.
- Faaij Andre, P.C (2006). Bio-energy in Europe: changing technology choices *Energy policy*, 34, 322-342.

- Fan, L.T., Gharpuray, M.M., Lee, Y.H. (1987). Cellulose Hydrolysis. Berlin, Germany: Springer-Verlag, pp.1-68.
- Faix, O., Dietrich, M., Ottokar, B. (1989). Analysis of Lignocelluloses and Lignins from *Arundo donax* L. and *Miscanthus sinensis* Anderss., and Hydroliquefaction of *Miscanthus*. Biomass 18, 109-126.
- Faugnawakij, K., Shimoda, N., Fukunaga, T., Kikuchi, R., Eguchi, K. (2009). Crystal structure and Surface species of CuFe_2O_4 spinel catalyst in steam reforming of dimethyl ether. Applied Catalysis Environmental, 92, 341-350.
- Farrel E. A., Bustard M., Gough S., McMullan P., Singh D., & McHale A. P. (1998). Ethanol production at 45 °C by *Kluyveromyces marxianus* during growth on molasses pretreated with amberlite and non-living biomass. Bioprocess Engineering. 19, pp.217-219.
- Farrel, R.L., Blanchette, R.A., Brush, T.S., Hadar, H., Iverson, S., Krisa, K., Wendler, P.A., Zimmerman, W. (1991). A biopulping product of control of pitch and resins problems in pulp mills. Journal of Biotechnology, 115-132.
- Fava, F., Toterò, G., Diels, L., Reis, M., Duarte, J., Becerra, O., Paggi-Varaldo, H., Sommer, B., (2015). Biowaste biorefinery in Europe: Opportunities and research and development needs. New Biotechnology, 32. 100-108.
- Feng P., Jun-Li R., Feng X., Jing B., Pai P., Run-Cang S. (2009). Comparative Study of Hemicelluloses Obtained by Graded Ethanol Precipitation from Sugarcane Bagasse. J. Agriculture Food Chemistry, 57, 6305–6317.
- Fengel, V.D. and Wegener, G. (1984). Wood-chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin /NY. Berlin. Gruyter. Book Review, 613 pp.
- Fergus, B.J., Goring, D.A.I. (1970). The Distribution of Lignin in Birch Wood Determined by Ultraviolet Microscopy. Holzforschung 24, 118-124.

-
- Feria, M.J. (2013). Biorrefinería mediante autohidrólisis y uso de procesos químicos limpios de materiales lignocelulósicos de alta tasa de producción de biomasa. Tesis doctoral. Universidad de Huelva. España
- Feria, M.J., López, F., García, J.C., Zamudio, M.A.M., Pérez, A. (2009). Energía y productos de hidrólisis a partir de cultivos industriales y forestales. *Afinidad*, 66, 458-464.
- Feria, M.J., López, F., García, J.C., Pérez, A., Zamudio, M.A.M., Alfaro, A. (2011). Valorization of *Leucaena leucocephala* for energy and chemicals from autohydrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 35, 2224-2233.
- Fernández, J. (1996). Los cultivos energéticos. pp: 5-17. Jornadas sobre cultivos alternativos no alimentarios. Finca de la Orden, Badajoz, Junta de Extremadura. 26-27 noviembre.
- Fiore, V., Scalici, T., Valenza, A. (2014). Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax L.* as potential reinforcement of polymer composites *Carbohydrates Polymers* 106 (2014), 77–83.
- Fiske, L.B. (1992). Coal dust waste reduction. In: *Proc Int Symp Residues Effluents: Process Environ Consid*, 871.
- Freudenberg, K. Lehmann, B. (1963). Radioactive isotopes and lignin. X. Investigation of a lignin preparation labeled with ^{14}C . *Chemische Berichte*, 96, pp. 1850-1854.
- Fukushima, K., Terashima, N. (1991). Heterogeneity in formation of lignin. *Wood Sci technol.* 25, 371-381.
- Gallego, R., Arteaga, J.F., Valencia, C., Franco, J.M., (2013). Chemical modification of methyl cellulose with HMDI to modulate the thickening properties in castor oil. *Cellulose*, 20, 495–507.

- Gallego-Calvo, R., Fernández-Arteaga, J., Valencia-Barragán, C., Díaz-Blanco, M. J. Franco-Gómez, J. M. (2015). Gel-like dispersions of HMDI-crosslinked lignocellulosic materials in castor oil: towards completely renewable lubricating grease formulations. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 2130-2141.
- Gandini, A. y Talita, M.(2015). Monomers to polymers from renewable resources: recent advances progress in *Polymers Science*,48,pp.1-39.
- García, J.C., Zamudio, M.A.M., Pérez, A., De Alva, H.E., López, F. (2011). Paulownia as a raw material for the production of pulp by soda-anthraquinone cooking with or without previous autohydrolysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 608-615.
- García Gómez, O. (2003). Utilización de fibras de lino en la fabricación de papel. Nuevas secuencias de blanqueo y aplicación de sistemas enzimáticos. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Tarrasa. España.
- García Fuentevilla, L., Hernández, M., Eugenio, M E.(2013). Laccase from *Trametes sp.* I-62: production, characterization, and application as a new Laccase for *Eucalyptus globulus* kraft pulp biobleaching. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 15533–15540.
- García., M.M. (2008). Vegetales alternativos a los agroalimentarios para la obtención de pastas celulósicas con tecnologías limpias. Tesis doctoral. Universidad de Huelva. España.
- Garrote, G., Domínguez, H., Parajó, J.C. (1999). Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz Roh und Werkstoff*, 57, 191-202.
- Garrote, G. (2001a). Estudio del procesamiento hidrotérmico de materiales lignocelulósicos. Tesis doctoral. Universidad de Vigo. España.
- Garrote, Gil, Parajó, J.C. (2002). Non-isothermal autohydrolysis of *Eucalyptus* wood. *Wood Science and Technology*, 36, 111-123.

-
- Garrote, G., Eugenio, M.E., Díaz, M.J., Ariza, J., López, F. (2003). Hydrothermal and pulp processing of Eucalyptus wood. *Bioresorce Technology*. 88, 61- 68.
- Giles, R.L., Galoway, E.R., Zackeru, J.C., Naithani, V.(2014). *International Biodeterioration & Biodegradation*. 86,pp. 263-271.
- Gogotov, A.F., (2000). Use of lignin derivatives as oxidants for production of aromatic aldehydes from lignin. *Zh. Prikl. Khim. (S.-Peterburg)* 73, 511.
- Goncharov, V.M., Lesik, E.I., Khudolei, M.A., (2001). Modification of carbon black with substances based on vegetable polyphenols. *Kauch. Rezina*, 17.
- Gravitis, J., Vedernikov, N., Zandersons, J., Kokerevics, A., Mochidzuki, K., Sakoda, A.,Suzuki, M. (2000). *Chemicals and Biofuels from Hardwoods, Fuel Crops and Agricultural Wastes*, report for the United Nations University Headquarters, Tokyo, provided by Gravitis & Vedernikov to Wondu Business and Technology Services.
- Gullón, P., Gullón, B., Gonzáles-Muñoz, M.J., Alonso, J.L., Parajó, J.L. (2010). *Capitulo 4: Production and bioactivity of oligosaccharides from biomass hemicelluloses. Food oligosaccharides: production, analysis and bioactivity. ACS Publication. Winley on line library*, pp. 88-106.
- Gundersen, S.A., Saether, O., Sjoblom, J.,(2001). Salt effects on lignosulfonate and kraft lignin stabilized O/W-emulsions studied by means of electrical conductivity and video-enhanced microscopy. *Colloids Surfaces aspect; Physicochemical and Engineering Aspect*, 186, 141-153.
- Gütsch, S. , Nousiainen ,T., Sixta ,H. (2012). Comparative evaluation of autohydrolysis and acid-catalyzed hydrolysis of Eucalyptus globulus Wood. *Bioresource Technology*, 109, 77–85.
- Hale, N., Xu, M. (1997). Low energy heat activated transfer printing process. U.S. 5,640,180.
- Hamelinck, C.H. Faaij, A.P.C. (2006). Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy* 34, pp. 3268-3283.

- Hardell, H. L., Leary, G. J., Stoll, M., Westermarck, U.(1983). Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking. Svensk Papperstid, 83, 44-49.
- Hartman, J., Albertsson, A.N., Lindblad, M.S., Sjöberg, J. (2006). Oxygen barrier materials from renewable sources: material properties of softwood hemicelluloses bases films. Journal of Applied Polymers Science, 100, 2985-2991.
- Hatakka, A. (1994). Lignin-modifying enzymes from deleted white-rot fungi:production and role in lignin biodegradation. FEMS Microbiology Review. 13, 125-135.
- Heitz, M., Wu, G., Lapointe, J. y Rubio, M. (1995). Hydrolytic depolymerization of a steam explosion lignin. Journal of Wood ChemistryTechnology.15, .515-528.
- Hermescec, B. (2004). Report on Furfural Production from Biomass, report prepared for WonduBusiness and Technology Services. Sydney.
- Herrera, A., Tellez-Luis, S.J., Ramyrez, J.A., Vázquez, M. (2003). Production of xylose from sorghum straw using hydrochloric acid. Journal of Cereal Science. 37, 267-274.
- Higuchi, T. (1990). Lignin Biochemistry – Biosynthesis and Biodegradation. Wood Science and Technology, 24,.23-63.
- Hisham, S., Bamufleh , A. Alhamed, Y., Muhammad A.(2013). Daous . Industrial .Crops and Products 42 , 421– 428.
- Holtzapple, M.T. (1993). Hemicelluloses. En: Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition. Ed. Academic Press. Londres. pp. 2324- 2334.
- Hromádokvá, Z., Ebringerová, A. (2008). Ultrasonic extraction of plant materials. Investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls. Ultrasonics Sonochem. 10, 127-133.
- Huang, Y.B., Yang, Z., Dai, J., Guo, Xu, Q., Fu, Y.(2012). Production of high quality fuels from lignocellulose-derived chemicals: A convenient C-C bond formation of furfural, 5-methylfurfural and aromatic aldehyde. RSC Advances., 2,pp. 11211-11214.

- Huber, G.H., Dumesic, J.A. (2006). An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery *Catalysis Today*. 111, 119-132.
- Hulet, C., Briens, C., Berruti, F., Chan, E.W. (2005) A review of short residence time cracking processes. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, 1-71.
- Huijgen, W.J.J., Smit, A.T., De Wild, P.J., Den Uil, H. (2012). Ethanol-Based Organosolv Fractionation of Wheat Straw for the Production of Lignin and Enzymatically Digestible Cellulose *Bioresources Technology* 114, 389-398.
- Jiménez, L., López, F., Sánchez, I. (1991a). Characterization of cellulose pulp from agricultural residues. *TAPPI Journal*, 74, 217-221.
- Jiménez, L. Pérez, A. Rodríguez, A. De la Torre, M.J. (2006). New raw materials and pulping processes for production of pulp and paper. *Afinidad* 63, 362-369.
- Jiménez, L. Rodríguez, A. Ferrer, J.L. Pérez, A. Angulo, V. (2005). Paulownia, a fast-growing plant, as a raw material for paper manufacturing. *Afinidad*, 62, 100-105.
- Jiménez, L., De la Torre, M.J., Ferrer, J.L., García, J.C. (1999). Influence of process variables on the properties of pulp obtained by ethanol pulping of wheat straw. *Process Biochemistry*. 35, 143- 148
- Jimenez L y López F (1993) Characterization of paper sheets from agricultural residues. *Wood. Sci. Technology*, 27, 468-474.
- Jiménez, L., Navarro, E., Pérez, I., Maestre, F. (1997). Disponibilidad, almacenamiento y caracterización de residuos agrícolas para la fabricación de pastas celulósicas para papel. *Inves. Téc. Papel*, 131, 130–137.
- Jiménez, L., Angulo, V., De la Torre, M.J., Ramos, E., Caparrós, S., Pérez, A. (2006). Simulation of the Hydrothermal Treatment Applied to the Wine Shoots, Like Previous Stage in the Cellulose Paste Production. *Afinidad*, 63, 277-285.
- Jin, A.X., Ren, J.L., Peng, F., Xu, F., Zhou, G.Y., Sun, R.C., Kennedy, J.F. (2009). Comparative characterization of degraded and non-degradative hemicelluloses from

- barley straw and maize stems: Composition, structure, and thermal properties. *Carbohydrates Polymers*. 78, 609–619.
- Jorgensen, H., Vibe-Pedersen, J., Larsen, J., Felby, C. (2007). Liquefaction of lignocellulose at high-solids concentrations. *Biotechnol Bioengineering*. 96, 862-870.
- Jones, D.H., 2004. Wastewater treatment. Patent U.S., 144719.
- Jones, D.H., 2008. Lignosulfonate-containing aqueous cleaning solutions and methods for cleaning surfaces. Patent. WO046174.
- Jun, K.W., Roh, H.S., Kim, K.S., Ryu, J.S. Lee, K.W. (2004). Catalytic investigation for Fischer-Tropsch synthesis from biomass derived syngas. *Applied Catalysis A: General*, 259, 221-226.
- Jun-Li Ren, R.C.S. (2010). *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose*. Londres: Elsevier B.V.
- Kačík, F., Šindler, J., Kačíková, (1998). Chemical characteristics of lignin isolated from black locust wood after its hydrothermal treatment. *Cellul. Chem. Technol.* 32, 261-267.
- Kamm, B., Gruber, P.R., M. Kamm, M. (2005). *Biorefineries - Industrial Processes and Products Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH.
- Kelly, J.R., (1983). Drilling fluid composition. Patent U.S. 4374738
- Kenealy, W., Horn, E., Houtman, C., 2007. Vapor-phase diethyl oxalate pretreatment of wood chips: Part I. Energy savings and improved pulps. *Holzforschung*, 61, 223–229.
- Kenealy, W., Horn, E., Davis, Ross Swaney, R., Houtman, C.(2007). Vapor-phase diethyl oxalate pretreatment of wood chips: Part 2. Release of hemicellulosic carbohydrates. *Holzforschung*, 61, 230–235.
- Khabarov, Y.G., Koshutina, N.N., Shergin, A.E., (2001). Manufacture of alkali-soluble iron chelates with nitrosated lignosulfonic acid. *RU 2*, pp.165; 936.

-
- Kim, S., Dale, B.E. (2004). Global potential bioethanol production from wasted crops and crops residues. *Biomass Bioenerg.* 26, 361- 375.
- Kinoshita, C.M., Wang, Y., Zhou, J., (1994). Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 29 , 169-181.
- Knight, R.A.,(2000). Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 18, 67-77.
- Kirby, R. (2006). Actinomycetes and lignin degradation. *Advances in Applied Microbiology*, 58, 125-168.
- Kirk, T.K. y Chang, H.-M. (1981). Potential applications of bio-ligninolytic systems. *Enzyme Microbiology Technology.* 3, 189-196.
- Kirk, T.K., Croan, S., Tien, M., Murtagh, K.E., Farrell, R.L (1986). Production of multiple ligninases by *P. chrysosporium*. Effect of the selected growth conditions and the use of a mutant strain. *Enzyme Microbiology Technology*, 8, pp. 27-32.
- Kirk, T.K. Farrell, R.L. (1987). Enzymatic “combustion”. The microbial degradation of lignin. *Ann. Rev. Biochem.* 41, 465-505.
- Klemola, A. (1976), Development and trends in industrial utilisation of fuller forest biomass (branch wood, foliage and stumps) in the wood chemical industry. Symposium on the harvesting of a larger part of the forest biomass. Geneva: Joint Committee on Forest Working Techniques and Training of Forest Workers, 1, pp.56-63.
- Knutson, K., Ragauskas, A. (2004). Laccase-Mediator Biobleaching Applied to a Direct Yellow Dyed Paper. *Biotech Progress*, 20, 1893-1896.
- Kottke, R. H.,(2004) in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, New York.
- Koutinas, A.A., Arifeen,N., Wang,R., Wehh,C. (2007). Cereal-based biorefinery development: Integrated enzyme for cereal flour hydrolisis.*Biotechnology and Bioengineering*, 97, 61-72.

- Kubo, S., Uraki, Y. and Sano, Y. (1998). Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping. *Carbon*, 36, 1119-1124.
- Kunamneni, A., Ballesteros, A., Lou, F.J., Alcalde, Miguel., (2007). Fungal laccase a versatile enzyme for biotechnological applications. *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology A. Méndez-Vilas (Ed.)*, pp.233-245.
- Kumar, R., Mago, G., Balan, V., Wyman C.E. (2009). Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. *Bioresour. Technol.*, 100, 3948–3962.
- Khristova P., Gabir, S., Bentcheva, S. and Dafalla S., (1998). Soda-anthraquinone pulping of sunflower stalks *Ind. Crops Prod.* 9-17.
- Lange J-P, van der Heide E., Van Buijtenen J., Price R.,(2012) Furfural a promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem*, 5, 150-166.
- Lebo, S.E., 1996. Methods for producing improved pesticides. 5 ,529 -772.
- Lee, Y., Chung, C., Donal, F. (2008). Sugarcane bagasse oxidation using a combination of hypochlorite and peroxide. *Bioresources Technology*, 100, 275-279.
- Levy, J.; Yokose, K. (2004). *Chemical Economics Handbook Report* <http://ceh.sric.sri.com/Public/Reports/660.5000/>.
- Lewandowsky M. (2017). Biomass Production from Lignocellulosic Energy Crops. *Encyclopedia of Applied Plant Sciences (2^a edition)*. Vol. 3, pp. 159-163.
- Lezchinsky, M., Sixta, H., Patt, R. 2009. Detailed mass balances of the autohydrolysis of *Eucalyptus globulus* at 170 °C. *Bioresources*. 4, 687–703.
- Li, C., Zhao, Z. K., Wang, A., Zheng, M., Zhang, T. (2009). Production of Hydroxymethylfurfural in ionic liquid under high fructose concentration conditions. *Carbohydr. Res.* 3, 1846-1850.

- Li, H., Saeed, A., Jahan, M.S., Ni, Y., Van Heiningen, A. (2010). Hemicellulose removal from hardwood chips in the prehydrolysis step of the kraft bases dissolving pulp production process. *Journal of Wood Chemistry Technology*, 30, 48-60.
- Li, Y., Sarkanen, S. (2005). Miscible Blends of Kraft Lignin Derivatives with Low-Tg Polymers. *Macromolecules*, 38, 2293-2298.
- Lima, D.U., Oliveira, R.C., Buckeridge, M.S. (2003). Seed storage hemicelluloses as wet-end additives in papermaking. *Carbohydrates Polymers*, 52, 367-373.
- Lin, S.Y., Bushar, L.L., 1991. Lignosulfonate-based wood preservatives. Patent U.S. 498857.
- Liu, S. (2010). W-Lora, J.H. y Wayman, M. (1978) Delignification of hardwood by autohydrolysis-extraction. *TAPPI J.*, 61, 47-50 .
- Liu, Z., Eden, M.R., (2014). *Biorefinery Principles, Analysis, and Design, Sustainable Bioenergy Production*. CRC Press, pp. 447–476.
- López F., Zamudio, M.A.M., De Alva, H.E., Pérez, A., García, J.C., García, M., Martín-Alfonso, J.E. (2011). Characterization and application of lignin from a Paulownia autohydrolysis and NaOH/anthraquinone pulping process. *Afinidad*, 68 ,189-194.
- López, F., García, M.T., Mena, V., Loaiza, J.M., Zamudio, M.A.M., García, J.C. (2015). Can acceptable pulp be obtained from *Eucalyptus globulus* wood chips after hemicellulose extraction? *Bioresources*, 10, 55-67.
- López, F., Alfaro, A., Caparrós, S., García, M.M., Pérez, A., Garrote, G. (2008). Aprovechamiento energético e integrado por fraccionamiento de biomasa lignocelulósica forestal y agroindustrial. *Boletín CIDEU*. 5, 17–29.
- Lora, J.H., Glasser, W.G. (2002) Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *J. Polym. Environ.* 10, 39-48.
- Lora, J.H. and Wayman M. (1978). *Tappi* 61: 47 and *Tappi* 61: 88.

- Luo, J., Genco, J., Cole, B., Fort, R. (2011). Lignin recovered from the near-neutral hemicellulose extraction process as a precursor for carbon fiber. *Bioresources*, 6, 4566-4593.
- Lynd, L.R., Láser, M.S., Bransby, D., Dale, B.E., Davison, B., Hamilton, R., Himmel, M., Keller, M., McMillan, J.D., Shhejan, J., Wyman, C.E. (2008). How biotech can transform biofuels. *Nature biotechnology*, 26, 169-172.
- McIntosh, S., Vancov, T. (2001). Optimisation of dilute alkaline pretreatment for enzymatic saccharification of wheat straw. *Biomass Bioenergy*, 35, 3094–3103.
- Mansilla, H.D., Baeza, J., Urzua, S., Maturana, G., Villasenor, Duran, J.N. (1998). Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: evaluation of furfural production. *Bioresour. Technol.* 66, 189–193.
- Mamman, A.S., Lee, J.M., Y.C., Kim, Y.C., Hwang, I.T., Park, N.J., Hwang, Y.K. (2008). Furfural: hemicellulose/xylose derived biochemical. *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 2, 438–454.
- Manzer, L. (2010). Recent Developments in the Conversion of Biomass to Renewable Fuels and Chemicals. *Topics in catalysis*. 53, 1193–1196.
- Maradur, S.P., Hyo Kim, C., So Yeun Kim, Bo-Hye Kim, Woo Chul Kim, Kap Seung Yang. (2012). Preparation of carbon fibers from a lignin copolymer with polyacrylonitrile. *Synt Metals*, 162, 453–459.
- Marcotullio, G., De Jong, W. (2011). Furfural formation from D-xylose: The use of different halides in dilute aqueous acidic solutions allows for exceptionally high yields. *Carb Research*, 346, 1291-1293.
- Marinova, M., Mateos-Espeje, E., Jemaa, N., París, J. (2009). Addressing the increased energy demand of a kraft mill biorefinery: The hemicellulose extraction case. *Chemical Engineering Research and Design*, 87, 1269-1275.

- Maireles-Torres, P., Mariscal, R., Ojeda, M., Sádaba, I., López, M. (2016). Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy and Environmental Science*, 9, 1144-1189.
- Martín-Sampedro, R., Eugenio, M.E., García, J.C., Lopez, F., Villar, J.C., Diaz, M.J. (2012). Steam explosion and enzymatic pre-treatments as an approach to improve the enzymatic hydrolysis of *Eucalyptus globulus*. *Biomass and Bioenergy*, 42, 97-106.
- Martín-Sampedro, R., Eugenio, M. E., Moreno, J. A., Revilla, E., Villar, J. C. (2014) Integration of a Kraft pulping Mill into a Forest biorefinery: Pre-extraction of hemicellulose by steam explosion versus steam treatment. *Bioresources Technology*. 153, 236-244.
- Martín-Sampedro, R., Fillat, U., Ibarra, D., Eugenio, M.E. (2015). Towards the improvement of *Eucalyptus globulus* chemical and mechanical pulping using endophytic fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 105, 120-126.
- Martín-Sampedro, R., Eugenio, M.E., Carbajo, J.M., Villar, J.C. (2011). Combination of steam explosion and laccase-mediator treatments prior to *Eucalyptus globulus* kraft pulping. *Bioresource Technology*, 102, 7183-7189.
- Martínez, A.T., Speranza, M., Ruiz-Dueñas, F.J., Ferreira, P., Camarero, S., Guillén, F., Martínez, M.J. Gutiérrez, A. y del Río, J.C. (2005). Biodegradation of lignocellulosics: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin. *Int. Microbiol.* 8, 195-204.
- Meier, J.N., Fyles, J.W., MacKenzie, A.F., O'Halloran, I.P., (1993). Effects of lignosulfonate-fertilizer applications on soil respiration and nitrogen dynamics. *Can. J. Soil Sci.* 73, 233.
- Mester, T., Field, J.A. (1998). Characterization of a novel manganese peroxidase-lignin peroxidase hybrid isozyme produced by *Bjerkandera* species strain BOS55 in the absence of manganese. *J.Biol.Chem.* 273, 15412-15417.

- Merat, N., Godawa, C., Gaset, A.,(1990). High selective production of tetrahydrofurfuryl alcohol: Catalytic hydrogenation of furfural and furfuryl alcohol. *J Chem. Technol. Biotechnol.* 48, 145–159 .
- Miranda, I., Gominho, G., Mirra, I., Pereira, H. (2013). Fractioning and chemical characterization of barks of *Betula pendula* and *Eucalyptus globule*. *Ind. Crop. Prod.* 41, 299–305.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy and Fuels*, 20, 848-889.
- Moldes, D., Díaz, M., Tzanov, T., Vidal, T. (2008). Comparative study of the efficiency of synthetic and natural mediators in laccase-assisted bleaching of eucalyptus kraft pulp. *Bioresource Technology*, 99,7959-7965.
- Moldes, D., Vidal, T. (2008). Laccase-HBT bleaching of eucalyptus kraft pulp: Influence of the operating conditions. *Biores Technol*, 99, 8565-8570.
- Montané, D., Farriol, X., Salvadó, J. (1998).Fractionation of wheat straw by steam explosion pretreatment and alkali delignification. Cellulose pulp and by products from hemicellulose and lignin. *J. Wood Chem. Technol.*, 18, 171- 191.
- Morozova, O.V., Shumakovich, G.P., Shleev, S.V., Yaropolov, Y.I., (2007). Laccasemediator systems and their applications: a review. *Appl. Biochem. Microbiol.* 43, pp.523–535.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresources Technology*, 92, 673-686.
- Niemi, K., Kevers, C., Haeggman, H., (2005). Lignosulfonate promotes the interaction between scots pine and an ectomycorrhizal fungus *Pisolithus tinctorius* in vitro. *Plant Soil*, 271, 243-249.
- Nimz, H.H., Casten, R. (1986). Chemical processing of lignocellulosics. *Holz Roh-Werkstoff*, 44, 207-212.

- Northey, R.A., (2002). The use of lignosulfonates as water reducing agents in the manufacture of gypsum wallboard. *Chem. Modif. Prop. Usage Lignin*, 139.
- Nour-Eddine El Mansouri. (2006). Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas. Tesis doctoral. Universidad Rovira y Virgili, Tarragona. España.
- Nuñez, N., Martín-Alfonso, J.E., Eugenio, M.E., Valencia, C., Díaz, M.J., Franco, J.M. (2011). Preparation and characterization of gel-like dispersions based on cellulosic pulps and castor oil for lubricant applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 5618-5627.
- Nuñez, N., Martín-Alfonso, J.E., Valencia C, Sánchez M.C., Franco, J.M. (2012) Rheology of new green lubricating grease formulations containing cellulose pulp and its methylated derivative as thickener agents. *Ind. Crop. Prod.* 37, 500-507.
- O'Brien P. (2006). Furfural chemicals and biofuels from agriculture by WonduBusiness and Technology Services, in RIRDC Publication no 06/127. Rural Industries Research and Development Corporation, Barton, A.C.T.
- Ouyang, X., Qiu, X., Lou, H., Yang, D. (2006). Corrosion and scale inhibition properties of sodium lignosulfonate and application in recirculating cooling water system. *Ind Eng. Chem. Res.* 45, 5716.
- Oktay, Y., Mazza, G., (2012). Optimization of furfural and 5-hydroxymethyl furfural production from wheat Straw by a microwave-assisted process. *Bioresource Technology*, 109, 215–223.
- Palm, M., Zacchi, G.(2003). Extraction of oligosaccharides from spruce using microwave oven of steam treatment. *Biomacromolecules*, 4, 617-623.
- Pan, X and Sano, Y. (2005). Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid process. *Bioresource Technology*, 96, 1256–1263.

- Pan, X., Arato, C., Gilkes, N., Gregg, D., Mabee, W., Pye, K., Xiao, Z., Zhang, X., Saddler, J. (2005). Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. *Biotechnol. Bioeng.* 9, 473–481.
- Parajó, J.C., Vázquez, D., Alonso, J.L., Santos, V. Domínguez, H. (1993b). Prehydrolysis of Eucalyptus wood with dilute sulphuric acid: operation at atmospheric pressure. *Holz Roh- Werkst.* 51, 357-363.
- Pavlov, D., Myrvold, B.O., Rogachev, T., Matrakova, M., 2000. A new generation of highly efficient expander products and correlation between their chemical composition and the performance of the lead-acid battery. *J. Power Sources* 85,79.
- Pavlova D, Myrvoldb, B.O., Rogacheva, T, Matrakovaa, M.A. (2000). New generation of highly efficient expander products and correlation between their chemical composition and the performance of the lead–acid battery. *Journal of Power Sources*, 85, 79–91.
- Peleteiroa, S., Santosa, V., Garrote,G., Parajó, JC. (2016). Furfural production from Eucalyptus wood using an Acidic Ionic Liquid. *Carbohydrate Polymers*, 146, 20–25.
- Pye, E.K.(2007).A biorefinery process suitable for non wood fibers. *Engineering pulping an environmental. Engineering, Pulping & Environmental Conference. Tappi, Vol 2,* 1238-1258.
- Pitarelo, A.P., Szczerbowski , D., Ndiaye, P.M., Zandoná,Filho., Ramos, L.P. (2010). Steam explosion of cane bagasse using phosphoric acid as the pretreatment catalyst.*Jornal of Biotecnology*, 150, 206-207.
- Pivinskii, Y.E., Dyakin, P.V., Dyakin, P.V. (2006). Pressure-molded high-alumina ceramic castables. 3. Effect of processing additives on pressure-induced compaction and properties of bauxite-quartz glass matrix systems. *Refract. Ind. Ceram.* 47, 132-144.
- Pricelius, S., Held, C., Sollner, S., Deller, S., Murkovis, M., Ullrich, R., Hofrichter, M., Cavaco-Paulo, A., Macheroux, P., Gübitz, G.M. (2006). Enzymatic reduction and oxidation of fibre-bound azo-dyes. *Enzyme and Microbial Technol*, 40, 1732-1738.

-
- Prins, M.J., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G. (2007). From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. *Energy*. 32, 1248-59.
- Pye, E.K., Rushton, M., Belín, A... (2007). A biorefinery process suitable for wood fibers. *Engineering pulping and environmental Conference*. Vol.2, 1238-1258.
- Qin, W., Kadla, J.F. (2012). Carbon Fibers Based on Pyrolytic Lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 203–212.
- Quaak, P., Knoef, H.A.M., Stassen, H., (1999). Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies. . *Energy Series*, The World Bank. Technical paper, 422, 56–57
- Ragauskas, A.J., Williams, C.K., Davison, B.H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C.A., Frederick, W.J., Hallett, J.P., Leak, D.J., Liotta, C.L., Mielenz, J.R., Murphy, R., Templer, R., Tschaplinski, T. (2006). The path forward for biofuels and biomaterials. *Science*, 311, pp. 484-489.
- Raskin, M., Ioffe, L.O., Pukis, A.Z., Wolf, M.H. (2002). Lignin-based resin materials for industrial binders and method of producing same. Patent U.S. 065400.
- Rasmussen, M.I., Shrestha, P., Khanal, S.K., Pometto III, A.L., Hans van Leeuwen, J., (2010). Sequential saccharification of corn fiber and ethanol production by the brown rot fungus *Gloeophyllum trabeum*. *Bioresources Technology*, 101, 3526-3533.
- Ray, A.K., Srinivas, K.M., Gupta, S., Chattopadhyay, S., Tiwari, A.K., Kumar, M. (2011) Utilization of sugar industry by-products, the bagasse pith for manufacture of furfural. *AIChE Annual Meeting*, 11AIChE.
- Reid, I.D., Seifer, K.A. (1982). Effect of an atmosphere of oxygen on growth, respiration, and lignin degradation by white-rot fungi. *Canadian Journal of Botany* 60, 252-260.
- Rencoret, J., Gutiérrez, A., Nieto, L., Jiménez-Barbero, J., Faulds, C.B., Kim, H., Ralph, J., Martínez, A.T., Del Río, J.C. (2011). Lignin composition and structure in young versus adult *Eucalyptus globulus* plants. *Plant Physiol.* 155, 667–682.

- Riansa-ngawong, W., Prasertsan, P. (2011). Optimization of furfural production from hemicellulose extracted from delignified palm pressed fiber using a two-stage process. *Carbohydrate Research*, 346, 103-110.
- Rijkens, B.A. (1984). Hydrolysis processes for lignocellulosic material. CECD Workshop Cellulose Programme. Brunscheweig.
- Riva, S. (2006). Lacasses: blue enzymes for green chemistry. *Trends in Biotechnol*, 24, pp. 219-226.
- Romaní, A., Garrote, G., Alonso, J.L., Parajó, J.C. (2010). Bioethanol production from hydrothermally pretreated *Eucalyptus globulus* wood. *Bioresource Technology*, 101, pp. 8706-8712.
- Romero, E. Ruiz, Castro, E., Moya, M., (2010). Acid hydrolysis of olive tree biomass. *Chem. Eng. Res. Des.* 88, 633–640.
- Rong, C., Ding, X., Zhu, Y., Li, Y., Wang, L., Qu, Y., Ma, X., Wang, Z. (2012). Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts. *Carbohydr Res.* 1, 377-380.
- Ruzene, D.S., Silva, D.P., Vicente, A.A., Gonçalves, A.R., Teixeira, J.A. (2008). An Alternative Application to the Portuguese Agro-Industrial Residue: Wheat Straw. *Appl Biochem Biotechnol* 147, .85–96.
- Saake, B., Busse, T., Puls, J. (2005). The effect of xylan adsorption on the properties of sulfite and kraft pulps. *Appita J.* 2, 141–146.
- Saeman, J.F., (1945) Kinetics of wood saccharification: Hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. *Ind. Eng. Chem.* 7, 42–52.
- Sánchez, C., Serrano, L., Andres, M.A., Labidi, J. (2013). Furfural production from corn cobs autohydrolysis liquors by microwave technology. *Industrial Crops and Products*, 42, 513– 519.

-
- Sanchez, R, Franco J.M., Delgado M.A., Valencia, C., Gallego, C. (2009) .Development of new green lubricating grease formulations based on cellulosic derivatives and castor oil. *Green Chem.* 11, 686-693.
- Sánchez R, Franco J.M., Delgado M.A., Valencia C, Gallegos C. (2011). Thermal and mechanical characterization of cellulosic derivatives-based oleogels potentially applicable as bio-lubricating greases: influence of ethyl cellulose molecular weight. *Carbohydr. Polym.* 83, 151-158.
- Sancho, A. (2010). Optimizar el uso de la biomasa sólida. *The bioenergy international*. Ed Española, 6, pp.24-25.
- Schaffeld, G., (1994.). Pretratamiento del material lignocelulósico, en *Ethanol de Servicio de publicaciones e intercambio científico de la Universidad de Santiago de Compostela*, pp.35-60.
- Sarkanen,K.V. and Ludwig, C.H.,(1971)..”Lignin occurrence; formation,structure, and Reaction,pp 150-155.Wiley intersección,NY.
- Savory, J.G. (1954). Breakdown of timber by ascomycetes and fungi imperfecti. *Ann. Appl. Biol.* 41, 336-347.
- Schwarze, F.W., Engels, J., Mattheck, C. (2000). *Fungal Strategies of Wood Decay in Trees*. Springer, New York, NY.
- Sestauber, K., Fiala, V., Maca, K., Valenta, D., (1988). Lignosulfonate additive for improved workability of concrete mixtures. CS 249,038.
- Semelsberger, T.A., Borup, R.L., Greene, H.L. (2007) Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *J. Power Sources*, 156, 497- 511.
- Sevastinova, O.,Qin, W.,Kadla, J.F.,(2012).Effect of nanofillers as reinforcement agents for lignin composite fibers. *Journal of Applied Polymers Science*, 117, 2877-2881.
- Setinc, M. , Levec, J. (1999). On the kinetics of liquid-phase methanol synthesis over commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Science*, 54, 3577-3586.

- Shatalov, A.A., Pereira, H. (2012). Xylose production from giant reed (*Arundo donax* L.): Modelling and optimization of dilute acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 87, 210-217.
- Shperber, R.E., Shperber, E.R., Shperber, F.R., Shperber, I.R., Shperber, R.S., Shperber, D.R. (2004). Freezing-resistant concrete mix. Patente U.S. 2233814.
- Singh, R., Singh, S., Trimukhe, K.D., Pandare, K.V., Bastawade, K.B., Gokhale, D.V., Varma, A.J. (2005). Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane baggase: preparation, purification and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 62, 57-66.
- Singh, P., Sulaiman, O., Hashim, R., Rupani, P.F., Peng, L.C. (2010b). Biopulping of lignocellulosic material using different fungal species: A Review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 9, 165-172.
- Sjoblom, J., Gundersen, S.A., Myrvold, B.O. (2000). Lignine composition as stabilizer in water based emulsions. Patent WO2000050164. Assigned to borregaard Industries Ltd, Norway.
- Smook, G.A. (2002). *Handbook for Pulp and Paper Technologies*, 3rd ed. Angus Wilde Publications Inc., Vancouver, BC.
- Springer, E.L. (1985). Prehydrolysis of hardwoods with dilute sulfuric acid. *Industrial and Engineering Chemistry Products Research and Development* 24, 614-623.
- Sproull, R. D., Bienkowski, P. R., Tsao, G.T., (1985). Production of Furfural from corn stover hemicellulose. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15, 561– 577.
- Sun, J.X., Sun, X.F., Sun, R.C., Su, Y.Q. (2004). Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. *Carbohydrates Polymers*, 56, 195-204.
- Sun, R.C., Tomkinson, J. (2002). Characterization of hemicelluloses obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, 50, 263-271.

- Sun, R.C., Tomkinson, J., Ma, P.L., Liang, S.F. (2000a). Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments. *Carbohydrate Polymers*, 42, 111-122.
- Sun, R.C., Tomkinson, J., Wang, Y.X., Xiao, B. (2000b). Physico-chemical and structural characterization of hemicelluloses from wheat straw by alkaline peroxide extraction. *Polymer* 41, 2647-2656.
- Sun, Y., Cheng, S. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production. *Bioresource Technology*, 83, 1-11.
- Taylor, D. (2010). Biomass burning, humans and climate change in Southeast Asia. *Biodiversity and Conservation*, 19, 1025-1042.
- Tarherzadeh, M.J., Kamiri, K. (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes improve in ethanol and Biogás production: A review. *International Journal of Molecular*, 9, 1621-1651.
- Teramoto, Y, Tanaka, N, Lee, S.H., Endo, T.(2008). Pretreatment of eucalyptus wood chips for enzymatic saccharification using combined sulfuric acid free ethanol cooking and ball milling. *Biotechnology and Bioengineering*, 99, 75-85.
- Testova, L., Chong, S.L., Tenkanen, M., Sixta, H., (2011). Autohydrolysis of birch Wood. *Holzforschung* 65, 535–542.
- Tin W. D. (2005). Furfural-Gold from Garbage. *Journal of Technology*, 8, 185-190.
- Tian, X., Fang, Z., Guo, F., (2012). Impact and prospective of fungal pre-treatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Biofuels, Bioproducts, and Biorefining*, 6, 335-350.
- Tinaut, F.V., Melgar, A., Pérez, J.F., Horrillo, A. (2008). Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. An experimental and modelling study. *Fuel Processing Technology*. 89, pp.1076-1089.

- Torget, R., HsuTeh-Na. (1994). Two-temperature dilute-acid prehydrolysis of hardwood xylan using a percolation process. *Applied biochemistry and biotechnology*, 45, 5-22.
- Tortosa, J.F., Rubio, M., Soler, A. (1995). Autohidrólisis de tallo de maíz en suspensión acuosa. *Afinidad*, 52, 305-311.
- Turnball, J.H. (1996). Strategies for Achieving a Sustainable, Clean and Cost-Effective Biomass Resource. *Biomass & Bioenergy*, 10, 93-100.
- Uraki, Y., Kubo, S., Nigo, N., Sano, Y., Sasaya, T. (1995). Preparation of carbon fibers from organosolv lignin obtained by aqueous acetic acid pulping. *Holzforschung*, 49, 343-350.
- Vandenbossche, V., Brault, J., Gérard Vilarema,G., Hernández-Meléndezc, O., Vivaldo-Limac, E., Hernández-Lunac, M., Barzanac, E., Duque, A., Manzanares, P., Ballesteros M., Mata ,J., Castellóne, E., Rigal, L. (2014). A new lignocellulosic biomass deconstruction process combining thermo-mechano chemical action and biocatalytic enzymatic hydrolysis in a twin-screw extruder. *Industrial Crops and Products*, 55, 258–266
- Vázquez, M.J., Alonso, J.L., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2001). Xylooligosaccharide: manufacture and applications. *Trends in Food Science and Technology*, 11, 387-393.
- Vázquez, M. & Oliva, M. (2007). Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: Evaluation of furfural production. *BioresourceTechnology*, 98, 3053-3060.
- Vaughan, C.W., Adamsky, F.A., Richardson, P.F. (1998). A new approach to wet end drainage/retention/formation technology and its improvement of paper machine production rates and runability. *Wochenbl. Papierfabr.* 126, 458-471.
- Vedernikov, NA., Karlivan, P., Roze, IM., Rolle, AJ.(1991).Mechanochemical destruction of plant raw material polysaccharides in presence of small amounts of concentrated sulfuric acid. . *Siberian Chemical Journal*, 5, 67-72.
- Vedernikov, N. (1995). In New approach in furfural production from pulping waste liquor. *Proc. 8th. Intern. Symp. Wood Pulping Chem.*, Helsinki, Finland, 367–370.

- Vedernikov, N., Kruma, I., Zandesron, J., Zhurinsh, A., Tardenaka A., Spince B., Chirkova, J. (2003). Production of furfural and carbon materials from deciduous tree wood wastes', paper for the Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Finland.
- Vedernikovs, N. (2010). Ethanol and furfural from wood. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Ed. Wiley. Belgium.
- Vicuna, R.(1988). Bacterial degradation of lignin. Enzyme Microb. Technol. 10, 646–655.
- Vidal, P.F., Molinen, J., (1998). Ozonolysis of lignin improvement of in vitro digestibility of poplas sawdust. Biomass, 16, 1-17.
- Villar, J.C. (2008). Biotecnología aplicada a la fabricación de pulpa y papel. Panorama de la industria de celulosa y papel en Iberoamérica. Area, M.C. (Ed.) Misiones, Argentina. pp.313-348.
- Villa-Vélez, H.A, Vaquiro, H.A.,Tellis-Romero, J. (2015). The effect of power-ultrasound on the pretreatment of acidified aqueous solutions of banana flower-stalk: Structural, chemical and statistical analysis. Industrials Crops and Products, 66, 52-61
- Wandian, Y., Pingli, L., Dechen, B., Heying, C. (2012). The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production. Carbohydrate Research, 357, 53–61.
- Wankasi, D., Tarawou, T.J., Yabefa, J.A. (2011). Furfural production from the peels of ripe pawpaw (*Carica papaya l.*) and pineapple (*Ananas comosus*) fruits by acid catalyzed hydrolysis. Am. J. Food. Nutrit. 1, 136-140.
- Wendler, P.A., Zimmerman, W. (1993). Cartapip™: a biopulping product for control of pitch and resin acid problems in pulp mills. J. Biotechnol. 30, 115-122.
- Wesenberg, D., Kyriakides, I., Agathos, S.N. (2003). White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. Biotechnol. Adv. 22,161-187.
- Widsten, P., Kanderbauer, A., (2008). Laccase applications in the forest products industry. A review. Enzyme and Microbial Technology, 42, 293-307.

- Wilson B. (1998). Lubricants and functional fluids from renewable sources. *Ind Lubric Tribol* 50,6-15.
- Win, D.T. (2005). Furfural Gold to garbage. *AU J Technol.* pp.185–190 .
- Winowiski, T.S., Zajakowski, V.L., (1998). Animal feed incorporating reactive magnesium oxide. EP. Patent 834258.
- Wondu Business and Technology Services. (2006). Furfural chemicals and biofuels from Agriculture. Sidney, Australia: Rural Industries Research and Development Corporation.
- Wright, M.M., Brown, R.C. (2007). Comparative economics of biorefineries based on the biochemical and thermochemical platforms. *Biofuels, Biorpro. Bioref.* 1, 49-56.
- Xi, Y.L., Dai, W.Y., Xu, R., Zhang, J.H., Chen, K.Q., Jiang, M., Wei, P., Ouyang, P.K. (2013). Ultrasonic pretreatment and acid hydrolysis of sugarcane bagasse for succinic acid production using *Actinobacillus succinogenes*. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 36, 1779-1785.
- Xu, F., Sun, J.X., Liu, F.C., Sun, R.C. (2006). Comparative study of alkali and acid organic solvent-soluble hemicelluloses polysaccharides from sugar cane bagasse. *Carbohydrates research*, 341, 253-261.
- Yahyazadeh, A. (2011). Extraction and Investigation of Furfural in Tea leaves and comparing with furfural in rice hull. *J. Pharmacy Res.* 4, 4338-4339.
- Yang, Y., Ryu, C., Khor, A., Sharifi, V., Swithenbank, J. (2005). Fuel size effect on pinewood combustion in a packed bed. *Fuel*, 84, 2026-2038.
- Yang, Y., Sharifi, V., Swithenbank, J. (2007). Converting moving-grate incineration from combustion to gasification, numerical simulation of the burning characteristics. *Waste Management*, 27, 645-655.
- Yang, W., Pingli, Li, Dechen B., Heying, C. (2012). The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production. *Carbohydrate Research*, 357, 53–61.

-
- Yousefi, A.A., Ait-Kadi ,A., Roy, C. (2000). Effect of used tire derived pyrolytic oil residue on the properties of polymer-modified asphalts. *Fuel*, 79, 975-986 .
- Yoon, S.H., Van Heinigen, A. (2010).Green liquor extraction of hemicelluloses from southern pine in an Integrated Forest Biorefinery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 74-80.
- Yoon, S.H., Shin, S.J. (2014). The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose. *Energy*, 77, 19-24.
- Yoon, L.W., Ang, T.N., Ngoh, G.C., Chua, A.M.S. (2012). Regression analysis on ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse and assessment of structural changes. *Biomass and Bioenergy*, 36, 160–169.
- Zamudio, M.A.M., Pérez, A., López, F., García, J.C., Feria, M.J., Alfaro, A. (2011). Neural fuzzy model applied to autohydrolysis of Paulownia trihybrid, *Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 292-297.
- Zaldivar J. Nielsen J. Olsson L. (2001). Mini-Review. Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration. *App. Microbiol. Biotechnol.* 56, 17-34.
- Zhuang, J.M., Walsh, T.(2003). Application of lignosulfonates in treatment of acidic rock drainage. In: *Proc. 5th Int. Symp. Hydrometall*, 2, 1873.
- Zhang, Y.P., Ding, S., Mielenz, J.R., Cui, J., Elander, R.T., Laser, M., Himmerl, M.E., McMillan, J.R., Lynd, L.R. (2007). Fractionating Recalcitrant Lignocellulose at Modest Reaction Conditions. *Biotechnol Bioeng*, 97, 214-223.
- Zhang, Z., Zongbao, K., Zhaoa, B. (2010). Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid. *Bioresource technology*, 101, 1111-1114.
- Zhang, J., Feng, J., Zhou, Y., Fang F.,and Yue, H. (2012). Linear active disturbance rejection control of waste heat recovery systems with organic rankine cycles. *Energies*, 5, 5112-5114.

Zeitsch K.J. (2000). Furfural Processes in The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products, Sugar Series Vol. 13, Elsevier Science, Dordrecht, 36-74.

Zaldivar J. Nielsen J. Olsson L. (2001). Mini-Review Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration. App. Microbiol. Biotechnol. 56, 17-133.

Zerbe, AJ, Baker, A.J. (1997). Investigation of fundamentals of two-stage dilute sulfuric acid hydrolysis of wood. Energy Biomass Wastes, 10, 927–947.

Zuguang, L., Lei, Z., Zhao, L., Xioming, X. (2013). Preparation and storage stability and asphalt emulsions made from modified lignin cationic asphalt emulsified. Applied mechanics and materials, 781-785.