

PRETRATAMIENTO DE LA BIOMASA.

MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE CELULOSA Y PAPEL



FACULTAD DE
INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



INSTITUTO DE
INGENIERÍA
QUÍMICA



Ingeniería de
Procesos Forestales

Pretratamiento

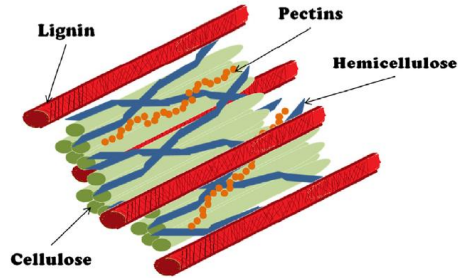


Figure 2.5 Structural polysaccharides of lignocellulosic biomass.

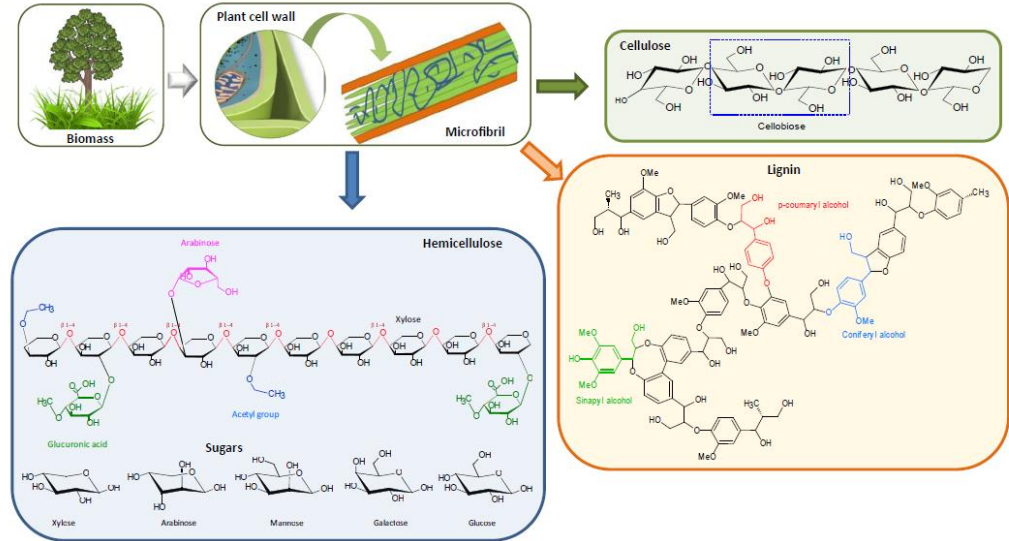


Figure 1.1 Structure and main components of lignocellulosic biomass.

Pretratamiento, para qué?

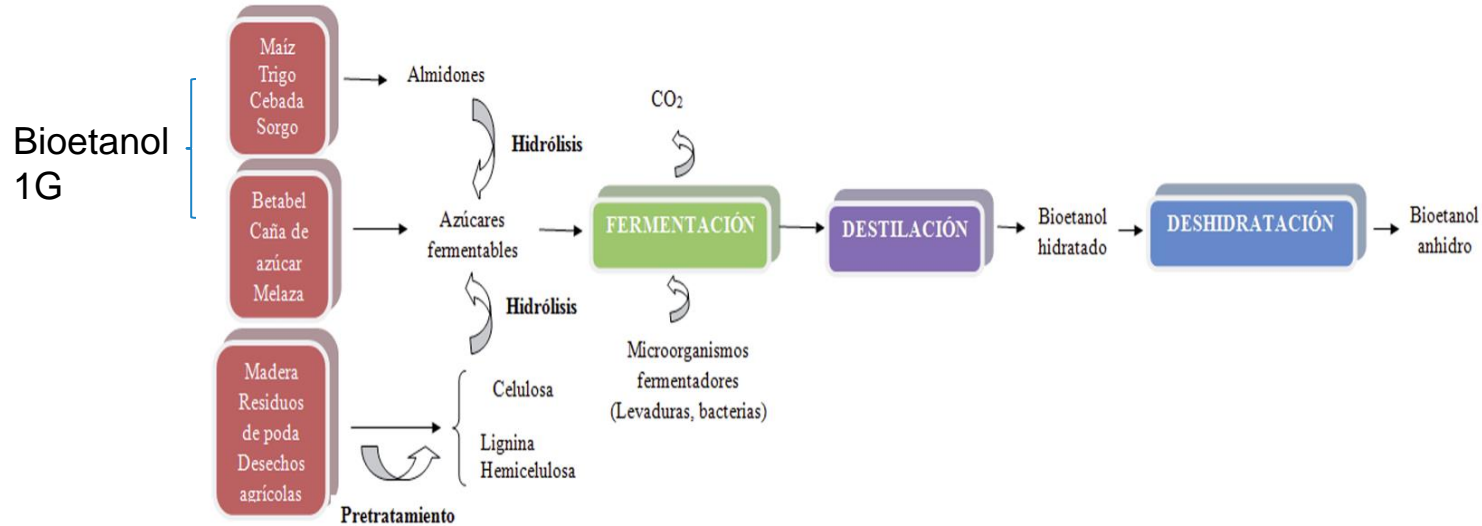


Figura 1. Diagrama de bloques del proceso de producción de bioetanol (Guerra y col. 2008)

Soria-Ornelas, Gutiérrez-Antonio, Rodríguez, 2016

https://www.uaq.mx/investigacion/revista_ciencia@uaq/ArchivosPDF/v9-n1/QUIM-7.pdf

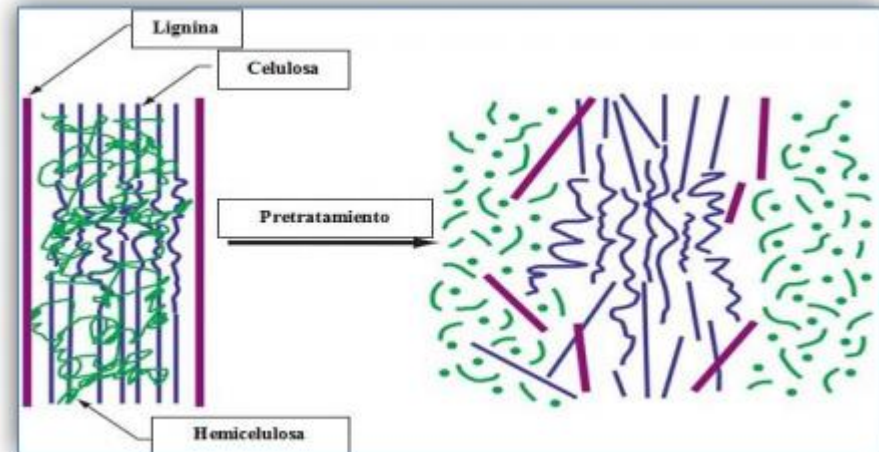
Pretratamiento, para qué?

- El pretratamiento de la biomasa lignocelulósica se asocia principalmente con la hidrólisis enzimática. (Plataforma Bioquímica)
- Mejora sustancialmente la eficiencia de hidrólisis enzimática y posterior fermentación.
- Los procesos termoquímicos necesitan por eje. reducción de tamaño y secado como pretratamiento (normalmente se asocia más a operaciones de acondicionamiento de la biomasa que a pretratamiento en sí mismo).

Pretratamiento, para qué?

Las enzimas o microorganismos tienen limitaciones de accesibilidad en los materiales lignocelulósicos dados por:

- La lignina hidrofóbica forma una barrera física.
- Cristalinidad de la celulosa
- Las hemicelulosas forman estructuras alrededor de las fibrillas que impiden el ataque.
- La estructura de celulosa presenta baja área superficial y espacios infraestructura que son inaccesibles a las enzimas.



(adaptado de (Mosier et al., 2005))

Pretratamiento o fraccionamiento?

- El pretratamiento se centra en el acceso a los carbohidratos .
- El fraccionamiento se centra en la separación de componentes lignocelulósicos.
- Históricamente el pretratamiento se centra en la producción de etanol.
- El fraccionamiento se centra en múltiples productos, es decir, alto volumen-bajo valor y bajo volumen-alto valor.
- Las refinerías de petróleo también fraccionan para producir combustibles y productos químicos.

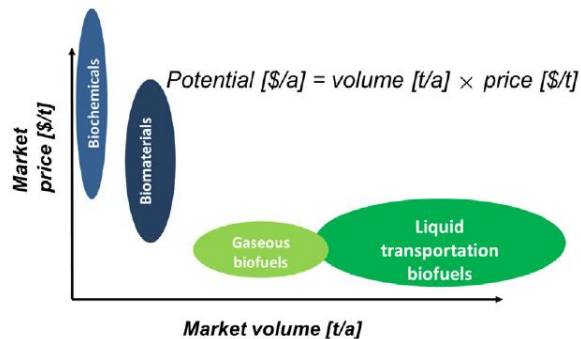
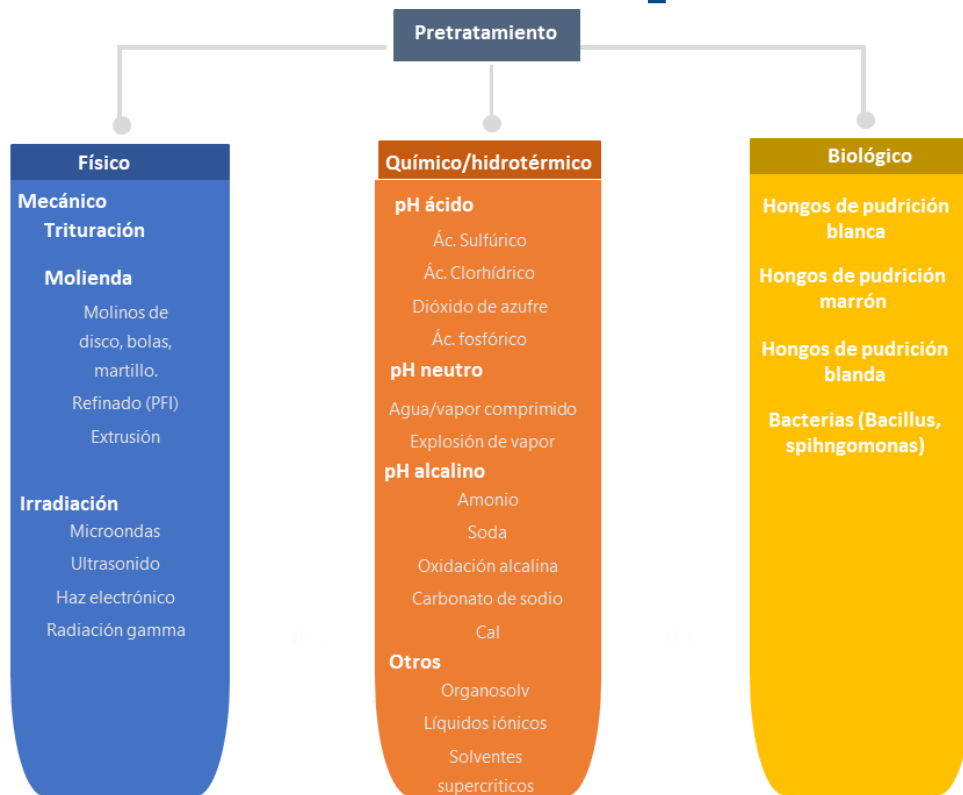


Figure 5.1 Trade-off: Market volume and price of different biorefinery products.

El método de fraccionamiento seleccionado debería:

- Alcanzar una alta recuperación de todos los componentes principales del material lignocelulósico.
- Alcanzar una alta recuperación en celulosa fácilmente digerible enzimáticamente (en el caso de la utilización por vías biotecnológicas, ej.: bioetanol) o con las características adecuadas para su conversión en el producto final deseado (nanocelulosa, etc.).
- No producir productos de degradación de azúcares o lignina, o hacerlo en bajas cantidades.
- Obtener una alta concentración de sólidos, así como una alta concentración de sólidos disueltos en la fracción líquida, tal que los costos de concentración sean mínimos.
- Requerir una baja demanda de energía o realizarse de manera que la energía pueda ser reutilizada en otros pasos del proceso como calor secundario.
- Presentar bajos costos de capital y operativos.

Clasificación de métodos de pretratamiento



Pretatamiento mecánico

- **Molinos de cuchillas y de martillos:**

Adecuados para muestras secas, pero no rompen las paredes celulares

Se utilizan para reducir el tamaño de las partículas y aumentar la fluidodinámica de la biomasa

- **Molinos de bolas**

- **Molinos de disco**

- **Extrusoras**

← métodos principales utilizados
para el pretratamiento
mecánico

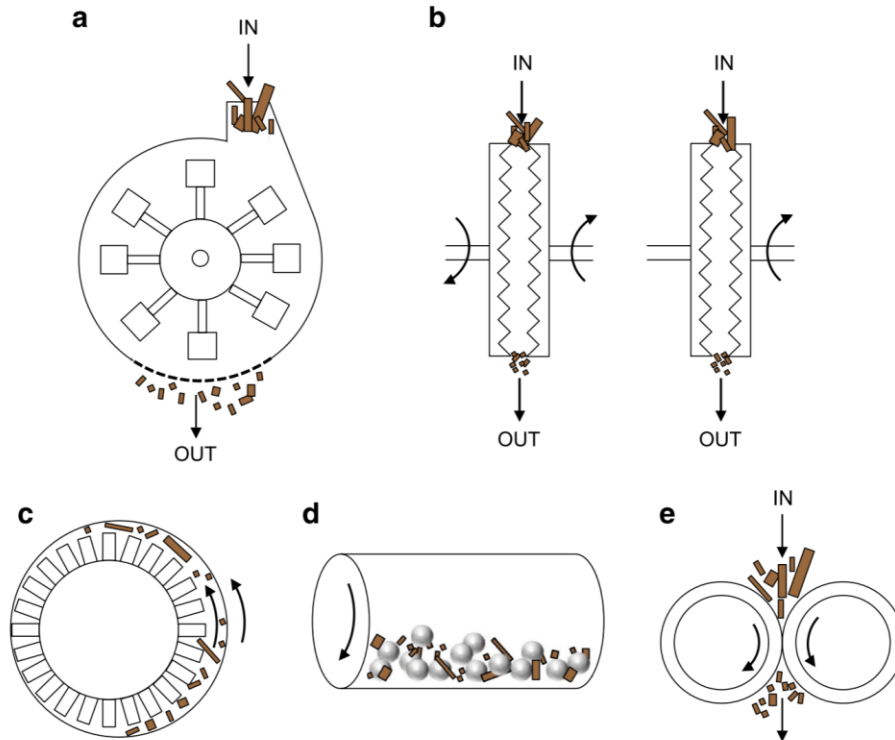


Fig. 4 Types of mill for biomass pretreatment. **a** hammer mill; **b** disk mill; **c** PFI mill (laboratory testing only); **d** ball mill; **e** roller mill

Kim et al, 2016

Pretatamiento mecánico

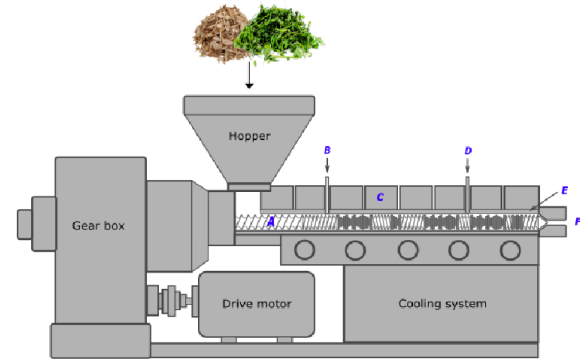
Molinos de bolas, molinos de disco y Extrusoras

- Se pueden utilizar con muestras secas o húmedas
- Utilizan fuerzas de cizallamiento y compresión que permiten la reducción de tamaño y de la cristalinidad de la biomasa pretratada.
- Tiempos largos de procesamientos
- Alto consumo energético alto.
 - En ese sentido, el tratamiento mecánico por extrusión, en una o dos etapas es el más eficiente

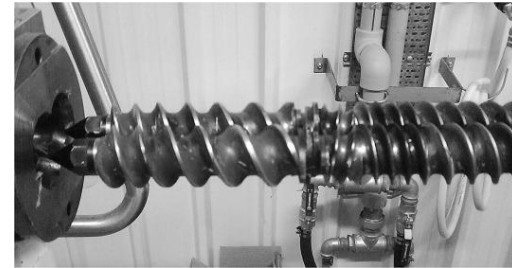
Pretatamiento mecánico- Extrusor

- Se basa en la acción de uno o dos tornillos que giran dentro de un barril hermético, equipado con control de temperatura.
- Esta acción produce altas fuerzas de corte entre la materia prima, el tornillo y el cilindro que provocan un aumento local de temperatura y presión a lo largo del extrusor.
- Puede operar a muy altas cargas de sólidos (> 15%)
- Variables operacionales:
 - Tornillo, uno o dos y configuración
 - Velocidad del tornillo
 - Temperatura
 - (torque, relación sólido-líquido (L/S))

<https://www.hollandbiomass4energysolutions.eu/products/biomass-preparation/biomass-extruder/>



A : screw ; B : first injection point ; C : Heaters ; D : second injection point ; E : barrel ; F : Die



Duque et al, 2017
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.050>

Table 2

Summary of feedstocks, extrusion conditions, analyzed parameters and main results from selected cases of study that investigate the screw profile, screw speed and residence time.

Variable	Feedstock	Extrusion conditions	Analyzed parameters	Results	Ref.
Screw profile	Hardwood	0.83 Hz; 70–120 °C; L/S = 1.1–2.7 Catalyst: White/black liquor Screw profile composed of three mixing zones with different severity	<ul style="list-style-type: none"> Collecting of samples from the different mixing zones along the screw and analysis by SEM 	<ul style="list-style-type: none"> Visible destructuration and separation of the cellulose fiber bundles after the most severe mixing zone (including reverse elements) 	[13]
	Sweet corn cobs	1.67 Hz; 75 °C; Moisture 40% 3 screw profiles changing one element (conveying, by kneading or reverse) Subsequent NaOH treatment	<ul style="list-style-type: none"> Carbohydrate analysis Particle size measurements Crystallinity SEM Sugars released by EH 	<ul style="list-style-type: none"> Increased lignin removal (after NaOH treatment) with functional elements profiles Pores blockage with reverse element (due to lignin re-distribution) Enhanced enzymatic digestibility, increases after NaOH treatment in profiles with kneading and reverse elements 	[46]
	Rape straw	0.5–1 Hz, 160–175 °C L/S = 13.4 Catalyst: H ₂ SO ₄ 0.013–0.067 g/g biomass 3 screw profiles	<ul style="list-style-type: none"> Carbohydrate analysis Sugars released by EH 	<ul style="list-style-type: none"> No differences in biomass composition among profiles Increased sugars release with increasing severity of the profiles 	[55]
	Sugarcane bagasse (B) and straw (S)	2.5 Hz (B)-1.4 Hz (B); 150 °C (B)-85 °C (S) Catalyst: 0.75 (B)-0.53 (S) weight glycerol/biomass 3 extrusion passes 2 screw profiles (with/without reverse)	<ul style="list-style-type: none"> Residence time Crystallinity Glucose released by EH 	<ul style="list-style-type: none"> Increased residence time from 1–4 min to 5–10 min with reverse element No changes in crystallinity for (B)/Reduction of CrI for (S) with reverse Increased glucose EH yield 1.4-fold with reverse compared without 	[56]
	Steam-exploded corn cobs	1.67 Hz; 100 °C; L/S = 0.73 (H ₂ O/biomass) 6 min residence time 8 screw profiles	<ul style="list-style-type: none"> Pressure profile Liquid/solid separation Xylose recovery in filtrate 	<ul style="list-style-type: none"> Increasing pressure, flow of filtrate and xylose recovery as the number of reverse elements increases 	[57]
Screw speed and residence time	Switchgrass	0.83–2.5 Hz ; 50–150 °C; Moisture	<ul style="list-style-type: none"> Sugars released by EH 	<ul style="list-style-type: none"> Switchgrass: increasing glucose released with increasing screw speed up to 1.66 Hz, then decrease; other sugars release increase as screw speed increase 	[7]
	Prairie cord grass	15–45%		<ul style="list-style-type: none"> Prairie cord grass: increasing sugars released as screw speed decreases 	
	Corn stover	0.67–2.33 Hz ; 50–140 °C; Moisture 22.5–27.5%	<ul style="list-style-type: none"> Glucose released by EH 	<ul style="list-style-type: none"> Increasing glucose released with increasing screw speed up to 1.33 Hz, then decrease 	[9]
Soybean hulls	4.7–7 Hz ; 80 °C; Moisture 40%	<ul style="list-style-type: none"> Glucose released by EH 	<ul style="list-style-type: none"> Increasing SME with increasing screw speed Increasing glucose yields as screw speed increases up to 350 rpm, then decrease 	[51]	

Table 3
Summary of feedstocks, extrusion conditions, analyzed parameters and main results from selected cases of study that investigate temperature.

Variable	Feedstock	Extrusion conditions	Analyzed parameters	Results	Ref.
Temperature	Switchgrass Prairie cord grass	0.83–2.5 Hz; 50–150 °C ; Moisture 15–45%	• Sugars released by EH	• Switchgrass : sugars released increased up to 100 °C, then decrease • Prairie cord grass : sugars release decrease from 100 °C	[7]
	Pine wood chips	1.67–3.3 Hz, 100–180 °C Moisture 25–45%	• Sugars released by EH	• Increasing sugars released as temperature increases	[16]
	Switchgrass	0.33–2 Hz, 45–225 °C Particle size 2–10 mm Moisture 10–50%	• Sugars released by EH	• Increasing sugars released as temperature increases • Temperature was the most prominent effect on xylose release, over screw speed	[17]
	Barley straw	2.5 Hz, 50–100 °C Catalyst: NaOH 0.025–0.75 g/g dry biomass	• Sugars released by EH	• Increasing glucose released with increasing temperatures up to 75 °C, then slight decrease • Increasing xylose released as temperature increases	[47]
	Sugarcane bagasse	0.2 Hz, 140–180 °C L/S = 2–8 1 to 3 passes Catalyst: 1-ethyl-3- methylimidazolium acetate	• Sugars released by EH • SEM	• Glucose released did not increase from 140 to 160 °C and decreased above that point • Xylose released increased with temperature up to 160 °C, then decreased • Greater structure disruption and fibrillation (<100 nm fiber diameter) up to 160 °C • At 180 °C, collapsed structure and partial charring	[59]

Table 4
Summary of feedstocks, extrusion conditions, analyzed parameters and main results from selected cases of study that investigate L/S.

Variable	Feedstock	Extrusion conditions	Analyzed parameters	Results	Ref.
L/S	Switchgrass Prairie cord grass Hardwood	0.83–2.5 Hz; 50–150 °C; Moisture 15–45%	• Sugars released by EH	• Sugars release decrease as moisture increases for both LB	[7]
	Barley straw	0.83 Hz, 70–120 °C Moisture 44–60% Catalyst: NaOH, CMC 2.5 Hz, 50–100 °C L/S = 0.25–0.75	• SEM	• Increasing torque and pressure as moisture decreases • Reduction of the fibers diameter as moisture decreases	[13]
	Soybean hulls	Catalyst: NaOH 0.025–0.75 g/g dry biomass 7 Hz, 80 °C Moisture 45–50% 0–5% starch addition	• Sugars released by EH	• Higher L/S means higher catalyst addition (concentration of the catalyst solution constant) • Sugars released increase with increasing L/S	[47]
	Rape straw	0.33 Hz, 150–170 °C L/S = 9–13 Catalyst: H ₂ SO ₄ (31–48% w/w biomass)	• Glucose released by EH	• Torque increases with low moisture • Glucose yield increases at low moisture	[51]
	Sugarcane bagasse	0.2 Hz, 140–180 °C L/S = 2–8 1 to 3 passes Catalyst: 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate	• Carbohydrates composition	• More liquid and more acidity result in higher cellulose content and lower hemicellulose content in the solid fraction of extrudates	[62]
			• Sugars released by EH	• Sugars released decrease as biomass loading increases	[59]

Table A1. Specific mechanical energy for some lignocellulosic biomass extrusion (Wh/kg).

Substrate	Value or Range (Wh/kg)	References
Blue agave bagasse	288	[84]
Deshydrated sweet corn coproducts	141	[84]
Douglas fir 1	110–350	[78]
Douglas fir 2	310–420	[47]
Eucalyptus	6	[84]
OPEB	243	[84]
Rice straw	191–496	[92]
Soybean hull 1	157–726	[68]
Soybean hull 2	222–639	[79]
Sugarcane bagasse	408	[84]
Sweet corn	88	[84]
Vineyard pruning	207	[84]

Energies 2022, 15, 3002. <https://doi.org/10.3390/en15093002>

Pretratamientos físicos

Table 3
Comparative analysis of the different physical pretreatment strategies.

Methods	Experimental setup		Yield	Developmental stage	References
	Substrate	Pretreatment condition			
<i>Mechanical</i>					
Extrusion	Rice Straw	Screw speed: 120 rpm, moisture: 10–80%	Specific methane production: 227.3 L/g of solid	Commercial	[74–77]
	Switchgrass prairie cord grass	0.83–2.5 Hz; 50 °C; moisture: 25%	Glucose: 61.4%, xylose: 84.3%, total sugar: 65.8%	Commercial	
	Pine wood chips	1.67–3.3 Hz, 100–180 °C, moisture: 25–45%	Cellulose: 65.8%, hemicelluloses: 65.6%, total sugar: 66.1%	Commercial	
Ball milling	Wheat straw	Volume ratio 1:2, 30 °C, 8 h	Glucose: 98.5%	Commercial	[78,79]
<i>Irradiation</i>					
Microwave	<i>Eucalyptus regnans</i> sawdust	MWAH at 180 °C, 30 min	Sugar: 3.5 times higher than LHW	Commercial	[80,81]
	Corn meal	MW power: 80 W	Ethanol: Improved by 13%	Commercial	
Ultrasound	Sawdust	Frequency: 20 kHz, power: 20 W	Glucose: 22–53%	Laboratory	[82,83]
	Cassava chips	Pulses of 10 s and 30 s at amplitude of 80, 160, and 320 μm_{pp}	Ethanol: 2.7 fold	Laboratory	
Gamma ray irradiation	Corn cob, reed stover, <i>Eucalyptus</i> , <i>Camellia oleifera</i>	Gamma irradiation: 800 kGy	Hemicellulose: ~84 g/L, cellulose: ~251 g/L	Laboratory	[37,84]
Electron beam irradiation	Korean <i>Miscanthus sinensis</i>	1 MeV, 500 kGy, energy: 7.4 mA	Glucose: 1.26 fold	Laboratory	[85,86]
Pulsed electric energy	Rice straw	1 MeV at 80 kGy, energy of 0.12 mA	Ethanol: 9.3 g/L, recovery: 57.0%	Laboratory	
	Ley crop silage	Field strength: 48–96 kV/cm	Biogas: 16%	Laboratory	[87–91]
Wood barks	Field strength: 20 kV/cm	Polyphenol recovery: 8–10 fold	Laboratory		
<i>Autohydrolysis</i>					
Liquid hot water pretreatment	Corn stover	190 °C, 15 min	Cellulose hydrolysis: 90%, ethanol: 88%	Commercial	[92–94]
	Palm-oil residues	Solid loading: 5%, 185 °C, 30 min	Ethanol yield: 172.1 L/ton	Commercial	
	Cassava straw	Two-stage LHW 1 st - 180 °C, 60 min, 2 nd - 200 °C, 20 min	C5: 83.15%, C6: 85.02%	Commercial	

Pretratamiento químico- Pretratamiento hidrotérmico-autohidrólisis (o LHW)

Consiste en tratar la biomasa LC con agua caliente, vapor, o ambos, en un reactor presurizado

Características:

- Bajo impacto ambiental
- Efluentes poco corrosivos
- Corrosión limitada de equipamiento
- Costos de capital y operativos menores que otros pretratamientos
- Logra separar eficientemente las hemicelulosas, quienes quedan presentes en la fase líquida, dejando un sólido tratado, rico en lignina y celulosa, con una susceptibilidad mayor al tratamiento posterior

Pretratamiento hidrotérmico – autohidrólisis

- Se basa en la autocatálisis (autohidrólisis) de los iones hidronio y tiene un efecto similar al mecanismo de hidrólisis utilizando ácidos diluido.
- Los catalizadores en la autohidrólisis son iones hidronio generados in situ por autoionización del agua (autohidrólisis) y posteriormente el ácido acético resultante de la ecinsión de los grupos acetilos de las hemicelulosas (teniendo estos una contribución mucho mayor a la autohidrólisis)
- Parámetros:
 - Temperaturas: 150 – 230 °C,
 - Tiempo (segundos a horas)
 - LSR: 2 -100, siendo los valores más communes alrededor de 10
 - Tamaño de partícula

Table 14.1: Operational Conditions Used in Liquid Hot Water/Autohydrolysis Treatments of Lignocellulosic Materials.

Feedstock	Time (min)	Temperature (°C)	LRS (g/g)	Particle Size (mm)	References
Nonwoody Materials					
Almond shells	330 ^a	150–190	9.1	<0.3	[39]
<i>Annona cherimola</i> Mill. seeds	b	150–230	5	<1.5	[15]
<i>Arundo donax</i>	30–130 ^a	150–200	8	<8	[40,41]
Barley husks	b	202–216	8	–	[42]
Barley husks	b	185–260	8	0.071–2	[43]
Brewery's spent grain	0–420 ^a	150–190	8	>0.25	[44,64]
Corn cobs	b	180–225	8	<3	[45]
Corn cobs	b	202	8	<1	[46,47]
Corn stover	15 ^a	160–190	5.5	<6.4	[48]
Corn straw	b	150–240	10	<6	[49]
Extracted olive pomace	b	150–230	3	1–3.55	[50]
Lemon peel waste	b	150–180	12	<3	[51]
OPEFB	b	150–220	8	<1.5	[63]
Orange peel waste	b	140–200	12	–	[52]
Rice husk	b	205	8	–	[53]
Rice straw	b	150–240	10	<6	[54]
Sugar cane bagasse	30 ^a	140–200	20	1.4–3.2	[8]
Sugar cane bagasse	5–20 ^a	160–200	10	0.25–0.42	[13]
Sugar cane straw	b	150–230	10	<6	[55]
Wheat straw	b	150–240	10	<1.5	[62]
Wheat straw	b	195–230	7	<6	[16]
Woody Materials					
<i>Acacia dealbata</i>	b	170–240	8	<8	[61]
<i>Eucalyptus globulus</i>	b	145–224	8	<8	[56]
<i>Eucalyptus globulus</i>	30–66 ^a	160	8	<8	[57]
<i>Eucalyptus</i> residues	b	195–230	7	<6	[16]
Olive tree pruning	b	195–230	7	<6	[16]
Olive tree pruning	10	170–230	5	<10	[58]
<i>Paulownia fortunei</i> L.	b	160–200	8	<8	[59]
<i>Pinus pinaster</i>	b	160–240	8	<1	[18]
<i>Pinus pinaster</i>	b	130–175	8	<8	[60]

LRS, liquid-to-solid ratio; OPEFB, oil palm empty fruit bunches.

^aTime at selected temperature (isothermal operation).

^bReactor is cooled down when the selected temperature is attained (nonisothermal operation).

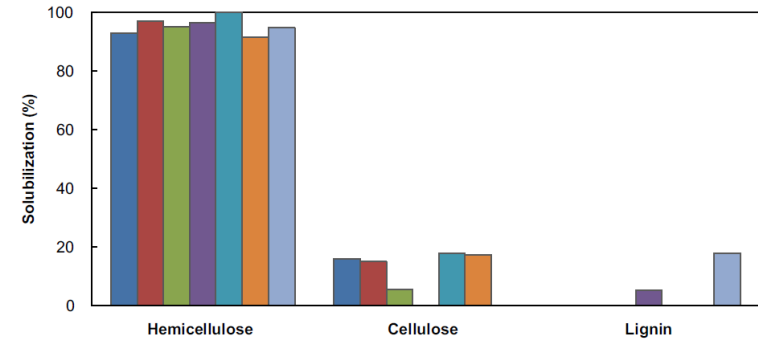
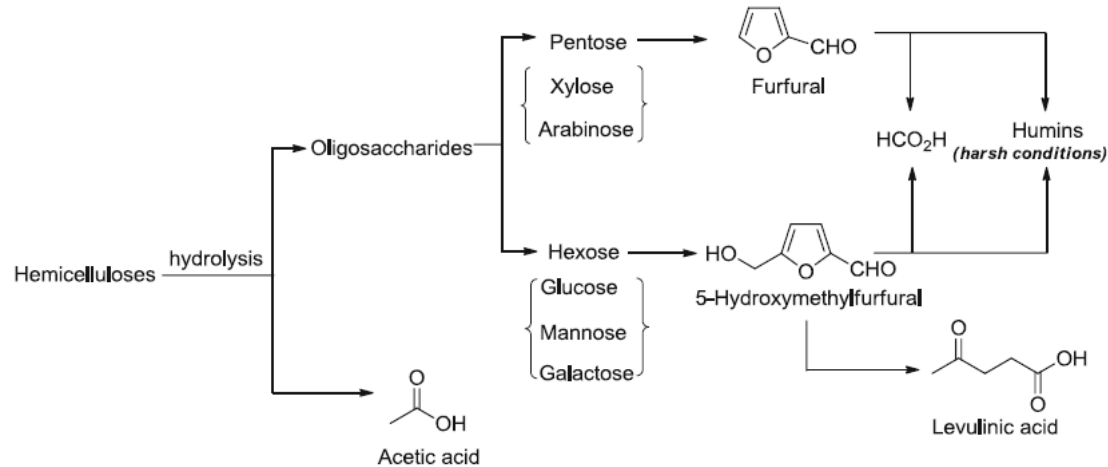


Figure 14.1

Effect of autohydrolysis on the removal of hemicellulose, cellulose, and Klason lignin from ■ Rice straw; ■ Wheat straw; ■ Corn straw; ■ Eucalyptus wood; ■ Olive tree prunings; ■ Mixed softwoods; ■ Corn cobs. Data obtained from Refs. [9,11,45,49,54,62,69].

Dependiendo de las condiciones aplicadas, la escisión del enlace glicosídico de los oligosacáridos produce pentosas (xilosa y arabinosa) y hexosas (glucosa, manosa y galactosa), que posteriormente pueden convertirse en furfural y 5-hidroximetilfurfural (HMF) respectivamente, a través de reacciones de deshidratación catalizadas por ácido.



Pretratamiento hidrotérmico – Ro y Factor P

- Factor de severidad (Ro)

$$R_o = e^{\frac{T-T_{ref}}{\omega}} \cdot t \qquad R_o = \int_0^t e^{\frac{T(t)-T_{ref}}{\omega}} \cdot dt$$

w: energía de activación, típicamente 14,75

- Factor P : factor de pre hidrólisis, describe la ecinsion del enlace glicosídico

$$P = \int_{t_0}^t k_{rel} \cdot dt \qquad \text{-----}$$

$$\ln(k_{H(T)}) = \ln(A) - \frac{E_{A,H}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$P = \int_{t_0}^t \frac{k_{H,(T)}}{k_{100^\circ C}} \cdot dt = \int_{t_0}^t \text{Exp} \cdot \left(40.48 - \frac{15106}{T} \right) \cdot dt$$

Pretratamiento hidrotérmico

- Durante la autohidrólisis parte de los enlaces lignina-carbohidrato se rompen, por lo que puede solubilizarse parcialmente la lignina.
- En general, el tratamiento hidrotérmico no tiene un efecto importante sobre la lignina, aunque depende de la materia prima y las condiciones operativas

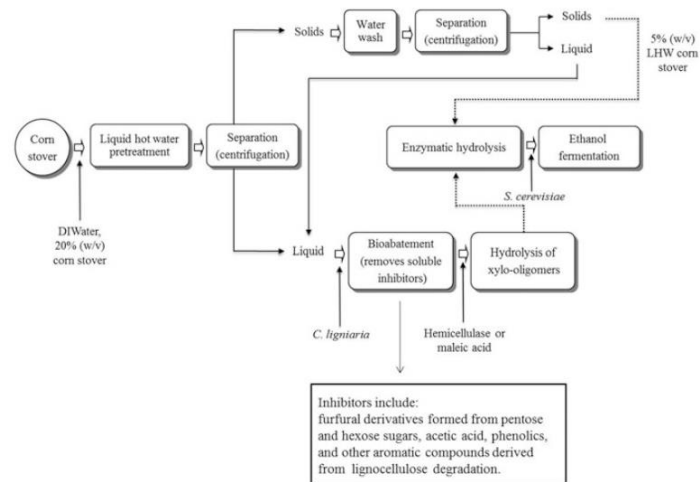
Table 7.1 Compositions of liquid fraction of liquid hot water-pretreated biomass (extracted from Ximenes et al. 2013, with permission)

	Com fiber with water ^a	Corn fiber with stillage ^a	Com cob	Switchgrass	Poplar ^b	Maple ^c
Glucan (g/L)	25.46	22.05	1.2	2.8	1.3	1.5
Glucose (g/L)	0.96	6.2	2.3	0.2	0.1	0.6
Xylan/galactan (g/L)	14.62	7.37	23.5	18.4	17.5	11.2
Xylose/galactose (g/L)	2.82	2.79	5.1	1.3	1.1	9.2
Arabinan (g/L)	5.37	1.72	0.8	1.6	0	nd
Arabinose (g/L)	7.03	3	2.1	0.4	0.3	nd
Acetic acid (g/L)	0.56	0.85	2	1.2	2.7	13.1
HMF (g/L)	0.01	0.3	0.32	0.04	nd	0.7
Furfural (g/L)	0.27	0.17	1.1	0.52	0.5	3.4

^aKim et al. (2005)

^bKim et al. (2009a, b)

^cKim et al. (2011)

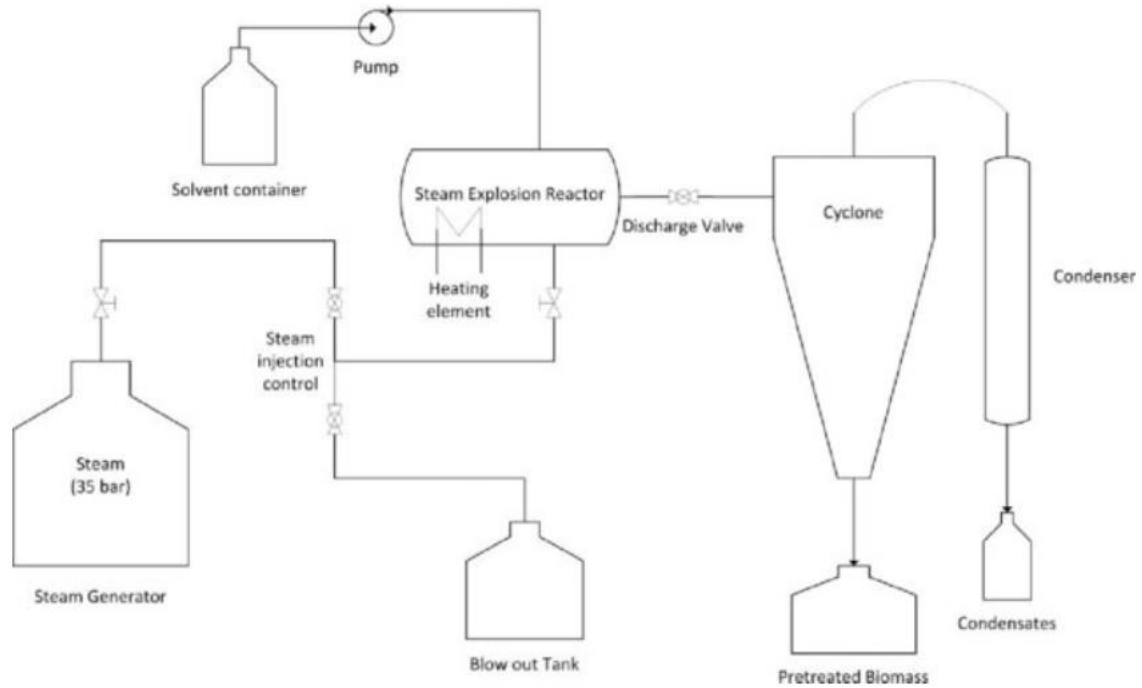


Explosión de vapor

- Es uno de los métodos más exitosos y ampliamente utilizados para fraccionar la biomasa lignocelulósica y mejorar la digestibilidad enzimática del sólido resultante.
- Es una variante del tratamiento hidrotérmico, que combina efectos térmicos, químicos y mecánicos que actúan sobre la biomasa, rompiendo las fibras del material lignocelulósico, solubilizando las hemicelulosas, alterando la cristalinidad de la celulosa e induciendo transformaciones a la lignina.
- Es reconocido como una tecnología práctica y versátil que permite su escalado.
- Al utilizar agua (vapor) como reactivo para el pretratamiento, presenta, además, las demás ventajas ambientales señaladas para el pretratamiento hidrotérmico

Explosión de vapor

- Reactor presurizado, utilizando vapor saturado a temperaturas típicamente entre 160 y 240 °C y manteniendo las condiciones de temperatura y presión durante un corto período de tiempo (desde segundos a varios minutos).
- Posteriormente, la presión se libera rápidamente descargándose la biomasa violentamente en un tanque colector.
- La estructura de la pared celular de la biomasa lignocelulósica se altera en consecuencia originando un aumento de la porosidad del material, despolimerización parcial y solubilización de las hemicelulosas, redistribución de lignina y apertura parcial de las cadenas de celulosa produciendo un material marrón oscuro del cual se hidrolizaron parcial o totalmente las hemicelulosas



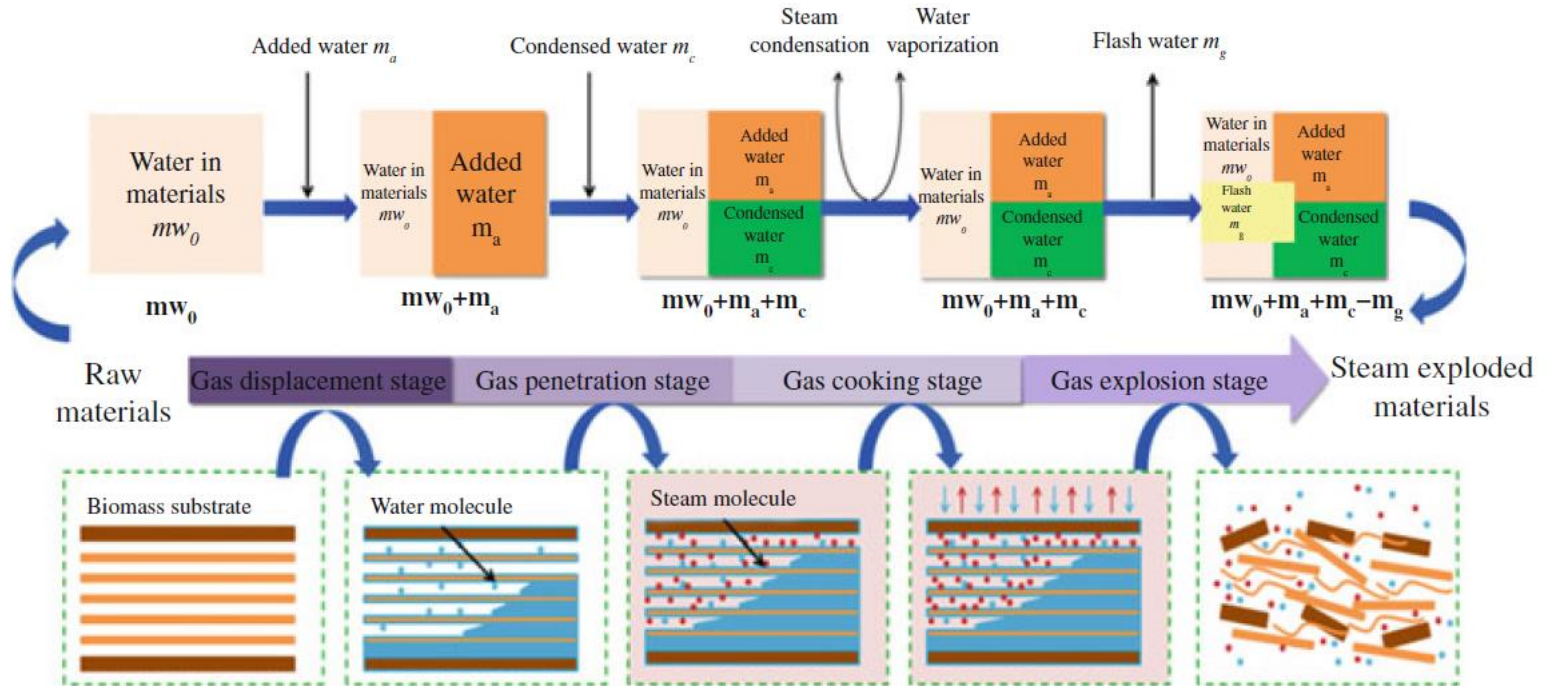


Fig. 12.1 Schematic diagram of steam explosion process

- La fracción líquida (prehidrolizado o licor), contiene los azúcares solubilizados, principalmente provenientes de las hemicelulosas del material, fragmentos de lignina fácilmente soluble y los productos de degradación generados durante el pretratamiento.
- La fracción sólida insoluble está enriquecida en celulosa y lignina

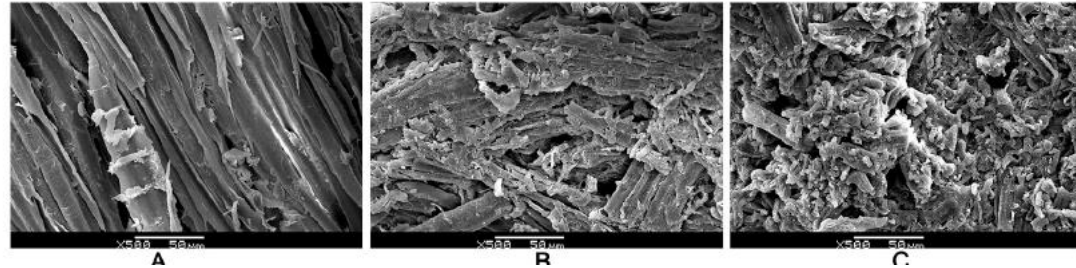


Table 15.1: Autocatalyzed Steam Explosion Pretreatment Conditions and Cellulose Recovery and Enzymatic Hydrolysis-Related Parameters of Water-Insoluble Solid From Pretreatment Trials Carried Out by the Authors in Various Lignocellulosic Substrates.

Feedstock	Pretreatment Conditions	Cellulose Recovery ^a (%)	Enzymatic Hydrolysis Yield ^b (%)	References
<i>Pinus pinaster</i>	210°C 4 min 8–12 mm particle size	80.2	32.0	[29]
<i>Brassica carinata</i>	210°C 4–8 min 8–12 mm particle size	~90.0	80.0	[31]
Poplar	210°C 4 min 12–15 mm particle size	91.8	55.1	[32]
Olive tree pruning	240°C 5 min	84.0	50.8	[33]
Sunflower stalks	220°C 5 min	68.6	49.4	[34]
Water-extracted olive tree pruning	187°C 30 min	>90.0	68–80	[35]
Forage sorghum	220°C 7 min	97.0	85.0	[36]
<i>Eucalyptus globulus</i>	195°C 5.9 min	99.3	94.5	[37]
Rapeseed straw	215°C 7.5 min	94.7	72.3	[38]
Poplar hybrids (H-29, H-34)	220°C 5 min	95.1 (H-29) 96.0 (H-34)	64.2 (H-29) 76.1 (H-34)	[39]

^aPercentage of cellulose recovered in water-insoluble solid, based on the dry weight of raw biomass.

^bEnzymatic hydrolysis yield in water-insoluble solid calculated as glucose produced by enzymatic hydrolysis divided by potential glucose content in raw biomass.

Pretratamiento ácido

- Uso de ácidos diluidos o concentrados para romper la estructura rígida de los materiales lignocelulósicos.
- utilizado desde el siglo XIX y se puede dividir de acuerdo a las condiciones de uso en dos grandes grupos:
 - i) temperatura ambiente y con ácidos concentrados y
 - ii) utilizando ácidos diluidos a altas temperaturas (entre 100 y 200 °C)
- El ácido actúa como catalizador, atacando los enlaces intermoleculares e intramoleculares entre hemicelulosa, celulosa y lignina, hidrolizando los carbohidratos presentes en la estructura del material, especialmente la hemicelulosa.

Pretratamiento ácido

- Fácil disponibilidad de catalizadores como el H_2SO_4 y SO_2 (los mayormente utilizados)
- Altos rendimientos de producto, fundamentalmente en términos de hexosas, para su posterior hidrólisis y fermentación.
- Altos costos de capital de los reactores y equipos asociados utilizados para las reacciones a pH ácido
- El sólido y las corrientes líquidas resultantes del pretratamiento a pH ácido frecuentemente requieren lavado o neutralización, lo que implican costos extras
- Mucha formación de inhibidores
- Manejo del efluente ácido generado

Pretratamiento ácido

- Los ácidos concentrados remueven principalmente la celulosa y hemicelulosas, lo que resulta en una corriente líquida conteniendo estos carbohidratos y sus derivados y una fase sólida enriquecida en lignina.
- Debido a la naturaleza cristalina de la celulosa, se requiere un pH muy bajo, altas temperaturas o tiempos prolongados para hidrolizar cantidades significativas de celulosa en glucosa.
- En el proceso de hidrólisis ácida con ácido concentrado, este reacciona con los enlaces de hidrógeno, rompiendo la estructura cristalina de la celulosa y produciéndose oligosacáridos.
- Factor de severidad modificado

$$\log R_o = \log \left(t \times e^{(T-100)/14.75} - \text{pH} \right)$$

Pretratamiento ácido

- Los ácidos concentrados permiten operar a baja / media temperatura, donde ocurre una baja formación de productos de degradación (ácidos levulínico y fórmico e hidroximetilfurfural).
- Sin embargo, la velocidad de formación de estos productos es severamente afectada por cambios pequeños en la temperatura del tratamiento, incluso, cuando se trabaja con ácidos diluidos a mayor temperatura

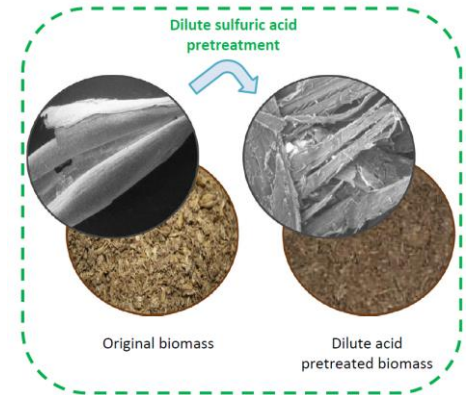
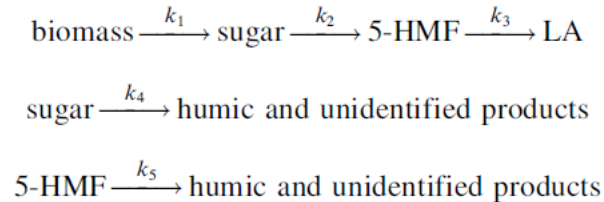


Table 8.1: Main Effects on Lignocellulosic Biomass Structure; Advantages and Disadvantages Related to Pretreatment Technology Using Dilute or Concentrated Acid as Catalysts.

	Dilute Acid Pretreatment	Concentrated Acid Pretreatment
Main effects on biomass structure	<ul style="list-style-type: none"> • Main effect on hemicellulose; few effects on cellulose and lignin 	<ul style="list-style-type: none"> • Main effect on both hemicellulose and cellulose; few effects on lignin
Advantages	<ul style="list-style-type: none"> • High efficiency to recover sugars from hemicellulose • Increases the material porosity and enhances cellulose accessibility to enzymes • Low consumption of acid • Able to extract nutrients from biomass, which can be consumed by microorganisms during fermentation 	<ul style="list-style-type: none"> • High efficiency to recover sugars from hemicellulose and cellulose • A subsequent step of enzymatic hydrolysis is usually not required • Requires low temperature and pressure
Disadvantages	<ul style="list-style-type: none"> • Requires reactors resistant to acids • Requires high temperature and pressure • Necessity of using small particle sizes • Neutralization of the hydrolysate is required before use as fermentation medium; removal and disposal of the salts formed during neutralization is also necessary • Formation of toxic compounds 	<ul style="list-style-type: none"> • Requires reactors resistant to acids • High consumption of acid (catalyst recovery needed) • Necessity of using small particle sizes • Neutralization of the hydrolysate is required if the catalyst is not recovered • Formation of toxic compounds

Table 6.1 Selected conditions for the hydrolysis of cellulose to glucose.

Agent	Concentration (w/w%)	Temperature (°C)	Time (min)
HCl (Harris and Kline [51])	0.2–3.2	160–190	10–320
H ₃ PO ₄ (Harris and Lang [50])	0.2–3.2	180–195	10–180
SO ₂ (Harris and Kline [51])	0.75–3.00	150–180	Various
H ₂ SO ₄ (Harris and Kline [51])	0.04–0.16	170–190	Various
H ₂ SO ₄ (Saeman [86])	0.4–1.6	170–190	0–90

Table 6.3 Selected conditions for pretreatment with sulfuric acid prior to biological conversion. Yield is defined as gram carbohydrate equivalent in the liquid hydrolysate following pretreatment per gram of carbohydrate equivalent in the raw biomass.

Substrate (Author)	Concentration	Temperature (°C)	Time (min)	Yields
Southern red oak (Cahela <i>et al.</i> [84])	0.037–0.056 w/v%	140–160	c. 14–115	Xylan yield: c. 8.8–88%
Whatman paper no. 1 and 42 (Mok <i>et al.</i> [85])	5 mM	190–225	0–60	Glucose yield: c. 35–85%
Corn stover (Lloyd and Wyman [26])	0.22–0.98%	140–200	0–80	Maximum xylose yields of 71–85%
White fir and Ponderosa pine (Nguyen <i>et al.</i> [87])	0.6–2.5%	180–215	1.7–4	2 stage mannose+ galactose+ xylose+ arabinose yield: 84%
<i>Salix</i> hybrid (Sassner <i>et al.</i> [83])	0.25–0.5 w/w%	180–210	4–12	Xylose yield: c. 55–75%

Pretratamiento alcalino

- Los métodos alcalinos utilizan principalmente productos químicos no corrosivos
- En muchos casos es factible su recuperación, con la consecuente ventaja económica y ambiental que ello implica frente a otros pretratamientos químicos
- Utiliza hidróxidos de sodio, potasio, calcio o amonio como reactivos
- Normalmente se realiza a temperaturas más bajas que en el caso del pretratamiento con ácidos o hidrotérmico.
- El hidróxido de sodio y calcio (cal) son los catalizadores más comunes (conc. 0,05-0,15 g de álcali / g de biomasa) aunque los tratamientos de percolación con amonio recirculado (ARP) o explosión / expansión de fibra por amonio (AFEX) también son habituales.

Pretratamiento alcalino

- El pretratamiento con hidróxido de sodio o calcio se realiza normalmente a temperaturas entre 20-130 °C, con tiempos de reacción que van desde minutos a horas o días, dependiendo de la temperatura de trabajo (Carvalho, Duarte and Gírio, 2008; Kim, Lee and Kim, 2016; Kumar et al., 2020). En materiales con alto contenido de lignina, como la madera, este pretratamiento es menos eficiente, por lo que es más habitual su utilización en residuos agrícolas y agroindustriales.

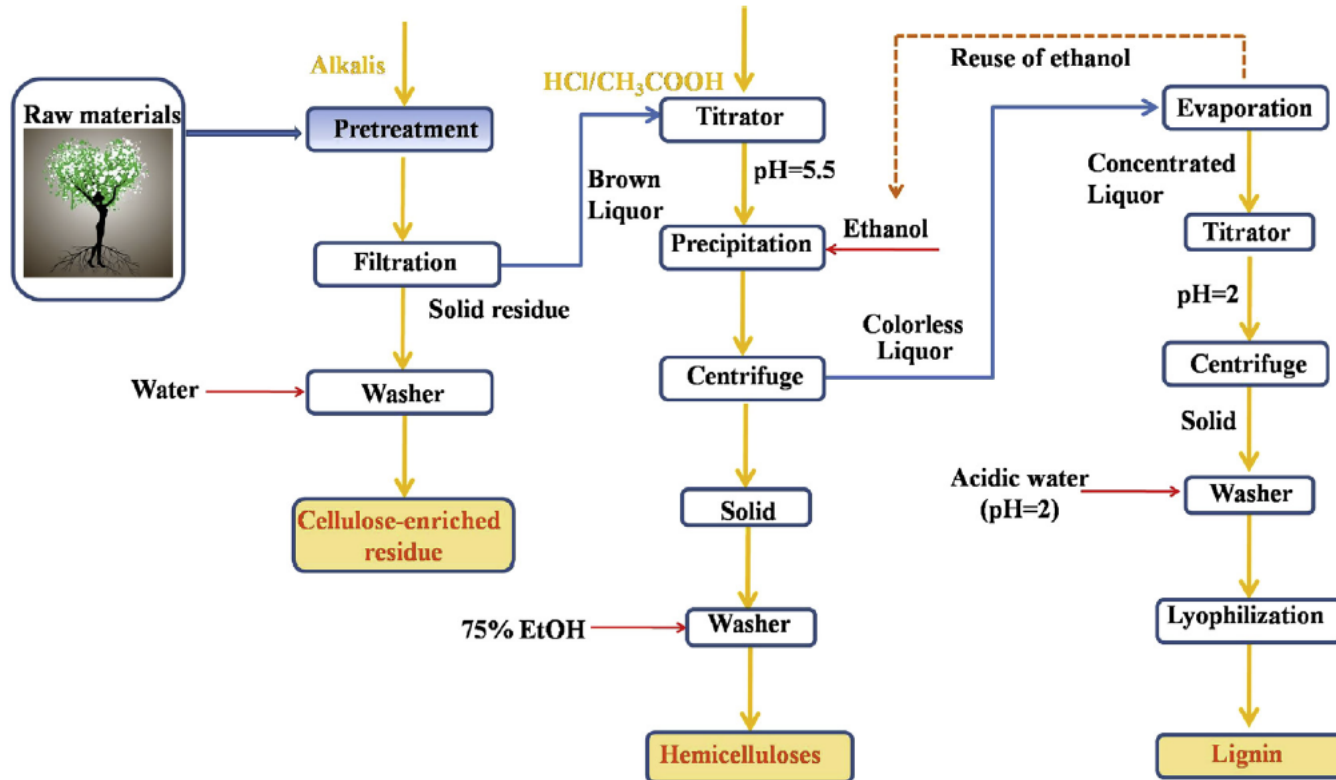


Figure 19.2

The conventional flow diagram of the pretreatment and fractionation of lignocellulosic biomass by an alkali-based process.

Pretratamiento alcalino

- En la hidrólisis alcalina ocurre la solvatación de las fibras, produciéndose el hinchamiento de las mismas.
- Los enlaces ésteres intermoleculares que provocan la reticulación de las cadenas se saponifican, abriendo la estructura de las hemicelulosas y lignina y produciendo la escisión de enlaces glicosídicos de la cadena de hemicelulosas.
- Los grupos acetilos y urónicos reaccionan también con el álcali, separándose de la fibra.
- Dependiendo de las condiciones aplicadas, puede ocurrir la despolimerización de moléculas de lignina por escisión de enlaces moleculares internos del tipo α y β -aril éter, lo que contribuye a la degradación de la lignina.
- Todos estos cambios mejoran el acceso a las cadenas de celulosa, las que se tornan menos cristalinas con el tratamiento al reaccionar los enlaces de puente de hidrogeno que las unen.
- En condiciones de mayor intensidad pueden ocurrir reacciones de “peeling” de las cadenas de hemicelulosas y de celulosa, causando la disminución del grado de polimerización

Table 19.1: A Summary of the Synergistic Processing of Lignocellulosic Biomass Based on Alkaline Pretreatment.

Raw Material	Synergistic Treatment	Solid Yield (%)	Lignin Yield (%)	Hemicelluloses Yield (%)	Cellulose/ Hemicelluloses Digestibility	References
Corn stover	Alkaline sulfite	55.24	82.68	18	85.38%/70.36%	Liu et al. [89]
Corn stover	Alkali and biological	—	18.18	22.06	—	Yang et al. [126]
Sugarcane bagasse	Ultrasonic alkali	—	10.45	—	55.44%/29.64%	Eblaghi et al. [90]
Garden biomass	Solar-assisted alkali	44.65	72.4	75.36	87.75%/—	Gabhane et al. [96]
Garden biomass	Microwave-assisted alkali	40.5	69	69	81.87%/—	Gabhane et al. [96]
<i>Miscanthus</i>	Lime and oxidants	80	64.7	43.2	91.7%/67.3%	Yang et al. [127]
Wheat straw	Autohydrolysis/NaOH	38–59	47–86	43–79	63%/—	Pihlajaniemi et al. [128]
Corn stover	Dilute acid/alkali	60.2–61.6	85.9–89.4	74.6–77.3	89.1–97.9%/71.0–75.9%	Lee et al. [58]
Bamboo	Steam/alkali extraction	—	63.5–73.4	93.5–93.7	45.7–70.6%	Sun et al. [109,116]
<i>Eucalyptus</i>	IL/alkali extraction	80.6–91.8	13.6–36.7	43.5–87.9	81.9–92.6%	Xu et al. [78]
Cypress	IL/alkaline antisolvents	77.2–86.4	24.0–41.5	—	67.6–87.1%/—	Xu et al. [120,123]
<i>Eucalyptus</i>	Hydrothermal/alkali	39.6–60.3	8.1–12.2	>95	35–95.6%/—	Sun et al. [112,115]
Corn stover	Alkali extraction/IL	62	86	45	95%/—	Geng et al. [129]
Poplar	Alkaline H ₂ O ₂	66.3	64.9	68.1	88.2%/—	Zhang et al. [88]

IL, ionic liquids.

Pretratamiento alcalino reforzado con agentes oxidantes

- Agentes oxidantes utilizados: aire/oxígeno o H₂O₂
- El mecanismo de reacción es similar al de la hidrólisis alcalina, pero se auxilia con un efecto oxidativo sobre la lignina, aumentando su escisión de la biomasa lignocelulósica.
- no requiere de materiales costosos en el equipamiento, salvo aspectos relativos a la seguridad al usar equipos presurizados
- El uso de H₂O₂ se basa en su disociación en medio alcalino, generando el anión hidroperóxido (HOO⁻), quien a su vez reacciona con H₂O₂ del medio para dar lugar a la formación de superóxido (O₂^{-·}) y un radical hidroxilo (OH·)

