



2022
Lleida

27 · 1
junio · juny
julio · juliol

Cataluña
Catalunya

8º CONGRESO FORESTAL ESPAÑOL

La **Ciencia forestal** y su contribución a
los **Objetivos de Desarrollo Sostenible**

8CFE

Edita: Sociedad Española de Ciencias Forestales

Cataluña | Catalunya · 27 junio | juny - 1 julio | juliol 2022

ISBN 978-84-941695-6-4

© Sociedad Española de Ciencias Forestales



Organiza

Extractables de corteza de pino rojo mediante un nuevo proceso de extracción basado en un lecho fluidizado gas/sólido

OSORIO VIANA, W., MORATO-ARAGONES IBANEZ, G., CEQUIER MANCINEIRAS, E., LLOVERA ARCAS, M., CANELA GARAYOA, R.

Centro en Desarrollos Biotecnológicos y Agroalimentarios. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agraria, Departamento de Química, Universitat de Lleida, Cataluña, España

Resumen

Las técnicas convencionales de extracción de aceites esenciales, ceras y resinas a partir de residuos lignocelulósicos hacen uso de solventes de origen petroquímico, generalmente tóxicos y de alto impacto ambiental. Adicionalmente, estas técnicas presentan desventajas operativas como largos tiempos de operación, bajos rendimientos y pérdida/degradación de los compuestos más volátiles/termolábiles del extracto. En este trabajo se desarrolla conceptual y experimentalmente el diseño de un nuevo proceso de extracción escalable industrialmente con el objetivo de superar las limitaciones indicadas. El prototipo del proceso se basa en un lecho en el que las partículas de biomasa se fluidizan empleando una corriente de aire humedecido con los vapores de un solvente volátil. Se estudia el efecto del tipo de solvente sobre las condiciones de fluidización y sobre el rendimiento de la extracción y composición química del extracto. Los resultados obtenidos indican que, entre los diferentes solventes probados, los siguientes solventes verdes: acetato de etilo, 2-metiltetrahidrofurano y etanol presentan las más altas productividades de extracción (hasta 13 g/kg*L*h) y el mejor desempeño en términos de la estabilidad de la fluidización.

Palabras clave

Biorrefinería, extractables, fluidización, gas húmedo, solventes verdes, diseño de procesos químicos.

1. Introducción

De una manera simplificada, se pueden identificar dos enfoques principales en el diseño de biorrefinerías lignocelulósicas (SINGH et al., 2022): por un lado se encuentran los procesos convencionales de pretratamiento del material lignocelulósico para fraccionarlo en sus tres componentes básicos: celulosa, hemicelulosa y lignina, tras lo cual se busca la transformación de la celulosa en azúcares que puedan servir de sustrato para la obtención de diferentes productos de valor añadido como los biocombustibles líquidos (PAES & ALMEIDA, 2014; PAUL & VISWANATH, 2021; BERTACCHI et al., 2021). Por otro lado, se encuentra el enfoque de diseño denominado “lignina primero” (lignin first) (RENDERS et al., 2017; SCHUTYSER et al., 2018; LIU et al., 2021; ABU-OMAR et al., 2021), en el cual se procesa el material lignocelulósico apuntando al aprovechamiento en primera medida de la lignina como fuente potencial de sustancias químicas base (platform chemicals), esto es, compuestos de valor añadido por su capacidad de dar lugar a otros compuestos de mayor interés comercial en el ámbito de las energías alternativas o los productos de la química fina. Tanto en el enfoque “lignina primero” como en el convencional, puede llegar a considerarse de importancia realizar la extracción de compuestos no-estructurales que están en la matriz lignocelulósica, lo cual depende principalmente del tipo de biomasa de que se trate y del producto o productos finales que se desean refinar. En algunos casos dicha extracción busca aislar una sustancia de interés comercial, mientras que en otros casos su extracción solo se considera importante para facilitar el postratamiento de la biomasa.

Dichos compuestos, conocidos en conjunto como “extractables”, en el caso de la madera son mezclas complejas de sustancias tales como terpenos, lípidos, taninos/carotenos, resinas, aceites (grasas, ceras, ácidos grasos), glúcidos y compuestos fenólicos (FENGEL & WEGENER, 1989). La composición química exacta del extractable dependerá tanto del tipo de biomasa de que se trate, como de su origen, tiempo de envejecimiento, condiciones de almacenamiento (en especial la humedad), así como de la técnica que se emplee para su extracción (AZMIR et al., 2013; PALMA et al., 2013). Son ampliamente conocidas los extractables acuosos y etanólicos de biomásas, esto es, extraídos con agua y etanol respectivamente (NREL/TP-510-42619); en el caso de las maderas son importantes en análisis químico los extractos obtenidos acorde a los métodos estándar TAPPI con mezclas etanol/benceno (T-204-cm-97), mientras que en la industria de alimentos las extracciones con hexano siguen siendo las más empleadas, en especial en la producción de aceites vegetales (CHENG & ROSENTRATER, 2017). En la actualidad la extracción de compuestos con valor añadido es de gran interés en los mercados farmacéutico, cosmético y alimentario. Tecnologías emergentes como la adsorción, la extracción en fase sólida y la pervaporación han recibido mucha atención para la obtención de aceites esenciales, aromas y fragancias (BAUDOT & MARIN, 1997; BOCQUET et al., 2006; NONGONIERMA et al., 2006; SPIETELUN et al., 2013; SILVESTRE et al., 2019).

Los extractables de madera han sido de interés desde la antigüedad y hasta hoy (AHMAD et al., 2016; SILLERO et al., 2019). En particular de la madera del pino se tienen ya productos comerciales de importancia derivados de su resina como la trementina y la rosina, lo que no ha reducido el interés por el estudio de sus extractos (VENSKUTONIS et al., 2000; DOB et al., 2007; WILLFÖR et al., 2009; ADAMS & WRIGHT, 2012; MEULLEMIESTRE et al., 2014; QUEIRÓS et al., 2020). En miras a la adopción de la economía circular, la biorrefinería de residuos forestales y maderables está siendo investigada con gran interés en la actualidad (SEOANEZ-CALVO, 2013; GARCÍA-DURAÑONA et al., 2016; SCHRÖDER et al., 2019).

Las técnicas más antiguas y simples de extracción se basan en el contacto directo de la biomasa sólida con un solvente químico como agente separador, generalmente en fase líquida, bajo algún tipo de agitación mecánica a temperatura constante y controlada. En relación con los equipos para realizar extracciones a escala de laboratorio, son notables los ya clásicos aparatos de Soxhlet (1879), Clevenger, Dean-Stark (1920), así como el aparato de Likens-Nickerson (1964), que incorporaron ingeniosos mecanismos para la recirculación del solvente, la separación de fases solvente/extracto y la destilación con arrastre con vapor y extracción con solventes orgánicos inmiscibles (SELF, 2005).

Técnicas modernas como la extracción asistida por microondas o ultrasonido también hacen uso de solventes en fase líquida y pese a sus posibles ventajas, estas técnicas no se han difundido ampliamente en el sector industrial (SANTOS et al., 2009; TIWARI, 2015). A escala industrial son relevantes las operaciones de lixiviación en lecho fijo, en donde el sólido permanece inmóvil en algún tipo de lecho de percolación, con el solvente fluyendo a través de él; las operaciones de inmersión con el sólido sumergido, suspendido y agitado mecánicamente en el solvente son menos empleadas (McCabe et al., 2007).

Las técnicas convencionales de extracción de aceites esenciales, ceras y resinas a partir de residuos lignocelulósicos hacen uso de solventes de origen petroquímico, generalmente tóxicos y de alto impacto ambiental (PALMA et al., 2013). Estas técnicas presentan desventajas operativas como largos tiempos de operación, bajos rendimientos y pérdida/degradación de los compuestos más volátiles/termolábiles del extracto (PALMA et al., 2013). Además, al finalizar el proceso de extracción, el sólido ha absorbido cantidades importantes del solvente líquido, lo que conduce a problemas de postratamiento y/o disposición final del sólido agotado, así como a pérdidas de solvente que no puede recuperarse (McCabe et al., 2007). El rendimiento de la extracción, esto es, la cantidad en masa de extractable por unidad de masa del residuo (en base seca), suele ser, junto con la composición química del extracto, el parámetro típicamente reportado en este tipo de extracciones. Parámetros adimensionales como la fracción extractada (IUPAC Golden Book) también conocido como recuperación o eficiencia de la extracción, demandan un conocimiento a

priori de la cantidad real inicial de extractable en el residuo, lo cual no siempre se conoce a priori; lo mismo ocurre con el llamado coeficiente de preconcentración (IUPAC Golden Book) o factor de enriquecimiento, que requiere de la concentración inicial real del extractable (REYES-GARCÉS et al., 2018).

En la fluidización, las partículas de sólido se mantienen en suspensión turbulenta en una corriente móvil de fluido (líquido y/o gas), la cual, por acción de la fuerza de arrastre y el efecto boyante, contrarrestan el peso del lecho y lo mantienen en un estado de movimiento análogo al de un fluido, de ahí su nombre. El fenómeno de la fluidización es bastante complejo en lo que respecta a los detalles microscópicos de la interacción de las partículas entre sí y con el fluido, lo que no ha impedido su amplia adopción en importantes sectores de la producción industrial como la obtención de combustibles con el Fluid Catalytic Cracking (FAN, 1989), la generación de energía en calderas de carbón y biomasa (ADANEZ et al., 2003; LECKNER et al., 2011) y la tecnología de alimentos (SMITH, 2008), entre otros sectores industriales, probando ser una tecnología escalable, confiable y rentable. En el estado fluidizado, las partículas se encuentran en agitación turbulenta, reduciéndose dramáticamente las resistencias a la transferencia de calor y masa externas (inter-partícula), se controlan las caídas de presión excesivas ya que el lecho fijo se expande hasta un nivel determinado, ofreciendo mayor macroporosidad (menor resistencia) para el paso del fluido y se hace posible el procesamiento en continuo de la biomasa, lo que generalmente resulta más conveniente a escala industrial que la operación por lotes (McCabe et al., 2007).

En los procesos de extracción, lo típico ha sido usar el solvente en fase líquida, ya que la mayoría de los solventes convencionales son líquidos a la presión y temperatura ambiente y se mantienen en estado líquido en un intervalo de temperaturas modesto, lo cual resulta práctico (y barato) desde el punto de vista operativo. Incluso cuando se ha investigado el uso de solventes no convencionales, tales como gas natural y otros hidrocarburos alifáticos de bajo peso molecular, se ha propuesto su licuefacción para el proceso de extracción (RAPINEL et al., 2018), y el uso de técnicas avanzadas para extracción como el ultrasonido o las microondas también se apela al uso de los solventes en fase líquida (KISS et al., 2018). Aunque en general la extracción de un compuesto de una matriz sólida este controlada por la velocidad de transferencia de masa o por la termodinámica del equilibrio de fases (sólido-fluido), o por ambos factores, ninguno de ellos obliga a que el solvente se encuentre en fase líquida.

En este trabajo, se explora dos ideas alternativas: la posible ventaja de usar el solvente en fase vapor como agente separador, poniéndolo en contacto con la biomasa en estado fluidizado. Aunque la diferencia entre la densidad de un líquido y un vapor suele ser significativamente grande (ej. el agua líquida es unas 1600 veces más densa que el vapor de agua a 1 atm), cabe notar que la eficiencia de un solvente para realizar la extracción de uno o más compuestos de interés depende tanto de razones químicas (la afinidad entre ellos) como de razones termodinámicas (del equilibrio de las fases en contacto), lo que a su vez depende de la naturaleza de los componentes y de las propiedades termofísicas de las fases; las cantidades relativas de las fases se acoplan al equilibrio mediante los balances de materia (PRAUSNITZ et al., 1998). El coeficiente de distribución del extractable entre la fase sólida (matriz lignocelulósica) y el solvente (líquido o vapor), dependerá de estos factores y en principio, la menor densidad del vapor no representa una desventaja en este sentido. Por otro lado, las propiedades de la fase vapor como su mayor difusividad de masa, significan una menor resistencia a la transferencia de masa interna (intrapartícula). Por lo tanto, el uso del solvente en fase vapor y en lecho fluidizado podría contribuir a lograr menores tiempos de operación, así como mejorar los rendimientos al ofrecer unas ventanas termodinámicas más favorables en algunos casos. La extracción en flujo semicontinuo o continuo también resulta en tiempos de residencia más cortos que en el proceso por lotes, evitando la degradación de los compuestos termolábiles del extracto. Finalmente, con el uso del solvente en fase vapor, el lecho de sólido agotado no se humedece tanto, reduciendo significativamente los problemas y costes de su postratamiento y disposición final, así como las pérdidas de solvente. Por otro lado, cabría considerar como una posible desventaja que los solventes en fase vapor incrementen los

problemas de contaminación ambiental por emisiones de VOC a la atmósfera (aunque el solvente se clasifique como ‘verde’) y que signifiquen mayores riesgos de seguridad en las plantas químicas, pero ante el importante desarrollo de la tecnología industrial de control de emisiones gaseosas (LI et al., 2020) y la experiencia que la industria ha adquirido en seguridad de procesos químicos (MORAN, 2019), estos factores no serían limitantes para una posible aplicación a escala industrial del proceso propuesto.

Surgen dos alternativas básicas de diseño para la realización de un proceso de fluidización de partículas de biomasa con un solvente en fase vapor: por un lado, se podría tratar de una corriente de vapor puro de solvente, por el otro se podría usar una corriente de gas no-condensable, húmedo con el solvente. Ambas alternativas son factibles y deberán estudiarse comparativamente de forma detallada, ya que cada una presenta ventajas y desventajas técnicas. En este trabajo, se reporta el estudio del segundo caso, empleando aire como transportador del solvente en fase vapor. El uso del aire humedecido con el solvente (fuera del equilibrio o punto de saturación -punto de rocío- de la mezcla para evitar la condensación) resulta ventajoso al menos en dos aspectos; por un lado es más práctico fluidizar el lecho de biomasa con una corriente constituida principalmente por aire (las humedades absolutas de los solventes son bajas), y por otro lado se reducen los problemas de seguridad al tener un vapor inflamable diluido en aire; sin embargo, la desventaja estriba precisamente en que los vapores de solvente en el aire resultan más difíciles de recuperar por condensación, requiriéndose una sistema de crió-condensación para evitar emisiones fugitivas de VOC. El estudio de las propiedades termodinámicas del equilibrio de fases gas/líquido esta fuera del alcance del presente estudio (GATLEY, 2004; SHALLCROSS, 1996, 2020).

Hasta donde tenemos conocimiento, no se ha descrito en la literatura científica un proceso de extracción como el que se propone en este trabajo de investigación. Los antecedentes más cercanos corresponden a las investigaciones sobre el uso de la extracción en lecho fluidizado vapor/líquido/sólido para la estandarización de un método de análisis químico para la determinación de pesticidas organoclorados (BANDONIENE et al., 2004; GFRERER et al., 2004a-2004b) y más recientemente, las investigaciones sobre la técnica denominada “Negative-pressure cavitation extraction”, en la que se hace uso de un sistema de extracción gas/líquido/sólido al vacío usando nitrógeno (LIU et al., 2009; ROOHINEJAD et al., 2016; WANG et al., 2020). Los procesos de extracción en lecho fluidizado con fluidos supercríticos han sido poco investigados, y a diferencia del proceso aquí propuesto, estos operan en la región supercrítica a altas presiones (AHANGARI et al., 2021).

2. Objetivos

El objetivo central de esta investigación, actualmente en desarrollo, es el diseño, construcción y evaluación experimental de un equipo de procesamiento capaz de realizar extracciones de biomasa usando solventes verdes en fase vapor como agentes de separación, a presión atmosférica o de vacío. El prototipo a escala de laboratorio ha de ser capaz de procesar biomasa en la escala multigramos (10-50 g), operar en flujo continuo o semicontinuo y poseer las características técnicas que lo hagan susceptible de ser llevado hasta la escala de planta piloto e industrial. Los resultados que se presentan en este trabajo corresponden a la fase inicial de observación de principios básicos, formulación del concepto tecnológico, prueba de concepto experimental y validación de la tecnología a escala de laboratorio (Technology Readiness Level o TRL 1-4), que se ha realizado durante un período de dos años.

Como objetivos específicos se tienen:

- Diseñar conceptualmente el proceso de obtención de extractables de biomasa forestales.
- Construir un prototipo del proceso a escala de laboratorio.
- Evaluar su desempeño en la extracción empleando diferentes tipos de solventes verdes, cuantificando rendimientos y composición de los extractos.

- Identificar posibles mejoras en el diseño del proceso que conduzcan a una mayor productividad, eficiencia y viabilidad de escalar a nivel comercial.

3. Metodología

El diseño conceptual del proceso se realizó aplicando los principios básicos de la ingeniería de procesos químicos (TURTON et al., 2012; MOULIJN et al., 2013; GONZALEZ-CONTRERAS et al., 2021). La construcción del prototipo se llevó a cabo aplicando la estrategia CDIO (concebir, diseñar, implementar, operar) con múltiples ciclos de ensayo y error, hasta conseguir un sistema capaz de operar en las condiciones y restricciones establecidas en el diseño conceptual (CRAWLEY et al., 2014; EDWARDS, 2015; WHALLEY, 2016; Hu & Li, 2020). El prototipo fue construido enteramente con piezas en vidrio técnico estándar y gomas de alta resistencia química. El diagrama de flujo del proceso se presenta en la Figura 1.

Como se observa en la Figura 1, el sistema consiste en una bomba que impulsa aire atmosférico a un flujo continuo de 24 L/min (STP) a través de un lecho de secado por adsorción para eliminar agua y posteriormente dirigirlo a un sistema de precalentamiento (intercambiador de calor de serpentín), alcanzando una temperatura de aproximadamente 80 °C. El aire caliente pasa por un eyector conectado a una caldera, en la que se han cargado 300 mL de solvente. La caldera calienta el solvente hasta su punto de ebullición y los vapores salen por la succión del eyector, donde se mezclan con la corriente de aire. El gas húmedo (no-saturado) viaja hacia el lecho de biomasa en donde se han cargado previamente entre 10 a 50 g de biomasa pulverizada con un tamaño de partícula entre 250-500 µm; la corriente de gas húmedo fluidiza las partículas de biomasa realizándose la extracción a una temperatura de 30-60 °C. El lecho fluidizado consiste en una columna de 40 cm de largo y 4 cm de diámetro, con una frita de vidrio poroso de 100-160 micras que sirve como soporte del lecho y distribuidor de gas, así como una camisa de calentamiento para el control de la temperatura. La corriente de salida, consistente en el aire húmedo con solvente y los extractables, fluye hacia un sistema de condensación en donde se recupera una parte del solvente con los extractables. Para evitar las emisiones fugitivas, un sistema de crio-condensación con nitrógeno líquido permite la recuperación del solvente remanente en trampas de vapor; un sistema de absorción gas-vapor/líquido (agua) termina de capturar trazas de solvente antes de ventear el aire a la atmósfera. Para mejor control del tiempo de residencia del solvente en el lecho, se dispuso de un divisor de flujo a la salida del lecho y una línea de reflujo; un eyector sirve como mezclador de la corriente fresca de aire húmedo y la corriente de reciclo, la cual se recomprime previamente. El sistema opera a una presión cercana a la atmosférica y en régimen de flujo continuo pseudo-estacionario con respecto al flujo de aire; con respecto a la carga de biomasa y solvente, el sistema opera en modo discontinuo (a mayor escala el diseño puede adaptarse para flujo continuo de biomasa y solvente). Se instrumentalizó el sistema con sensores de temperatura en diferentes puntos de la línea de proceso y con un sensor de presión diferencial en el lecho fluidizado.

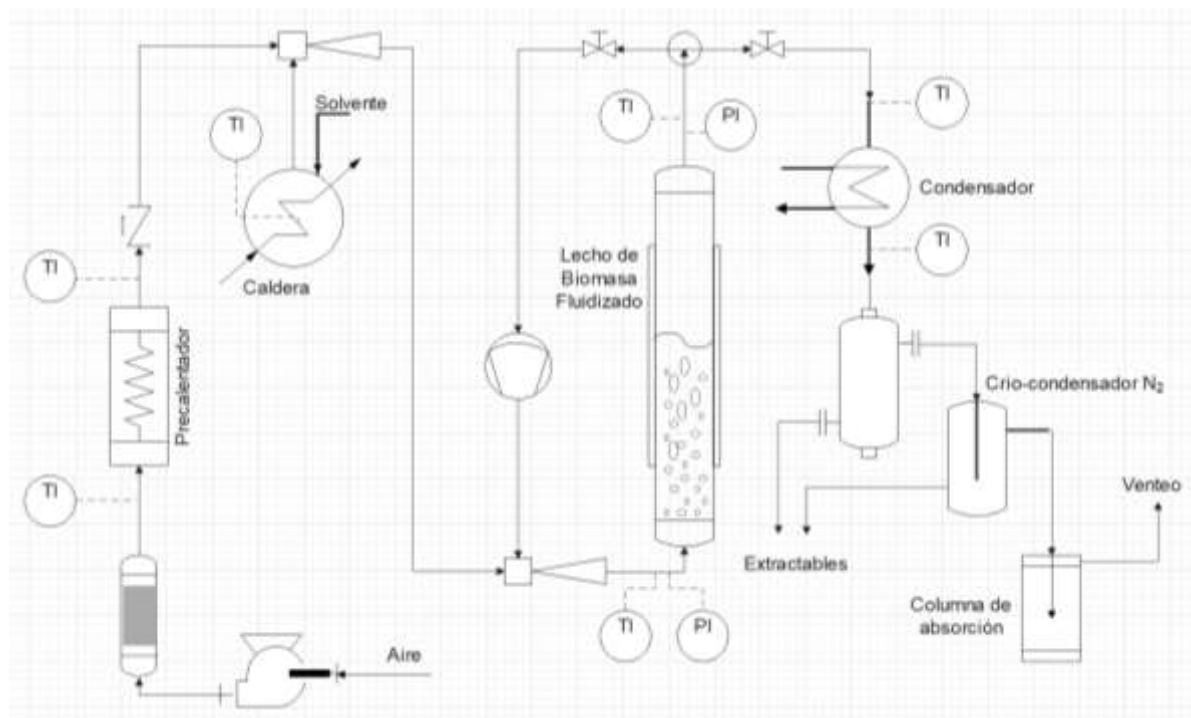


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de extracción en lecho fluidizado usando aire húmedo con solvente.

Para las pruebas de extracción se emplearon disolventes puros comerciales sin mayor purificación. Como solventes se probaron etanol, hexano/etanol/, acetato y lactato de etilo, ciclopentil metil éter (CPME) i 2-metiltetrahidrofurano (2MTHF). Como línea de base para comparar el rendimiento de las extracciones y calidad de los extractos, se realizó una extracción tipo Soxhlet convencional; aunque la técnica de referencia para extractables de madera emplea una mezcla de benceno/etanol, en este caso se optó por una mezcla de hexano/etanol donde no se emplea benceno por su alta toxicidad y si otro hidrocarburo como es el hexano.

La biomasa forestal proveniente de la comarca de Lleida, consistió en residuos de un proceso maderero en un aserradero. Se empleó cortezas de pino rojo (*Pinus sylvestris*) colectadas y posteriormente almacenadas a temperatura y humedad controlada. La corteza fue molida (Retsch 3 kW, 1500 rpm) y posteriormente tamizada (Filtro, 10 min, máxima potencia) y separada en fracciones de diferente tamaño de partícula. Se determinó la densidad aparente (de empaquetamiento aleatorio) en la misma columna de fluidización, midiendo el volumen ocupado por una determinada masa de material.

La composición de la biomasa (contenido de humedad, cenizas) se realizó siguiendo las técnicas estándar recomendadas por NREL-TAPPI. El contenido de fibras (lignina y celulosa) fue determinado usando la técnica de bolsa de filtración en un Ankom200. Los extractables, por su parte, se determinaron en un aparato Soxhlet, usando como extractante una mezcla azeotrópica etanol/hexano durante 12 h.

En un experimento de extracción típico, tanto el sistema de precalentamiento del aire, el sistema de calentamiento del lecho fluidizado y el sistema de enfriamiento de la zona de condensación, debían ponerse en marcha con anterioridad para que estuvieran en las condiciones nominales de temperatura al momento de la prueba. Se ponía en marcha la corriente de aire y se dejaba que se alcanzara un estado pseudo-estacionario del flujo de aire a través del equipo, especialmente para asegurar condiciones estables del lecho fluidizado. Posteriormente, se coenctaba la caldera y se esperaba hasta que el solvente alcanzara el punto de ebullición y la presión de vapor suficiente para que éste se mezclara con el flujo principal de aire en el eyector 1 (Figura 1), momento que se consideraba como tiempo cero del proceso de extracción. El experimento continuó durante el tiempo necesario para evaporar la cantidad de solvente en la

caldera (0,5 a 2 h), dependiendo de la tasa de evaporación, la cual fue regulada para asegurar un flujo estable del gas húmedo y evitar la formación de condensados corrientes abajo del lecho fluidizado y en el lecho mismo. La condensación del solvente resulta desastrosa para el proceso de fluidización de las partículas ya que el líquido las humecta, aglomerándose, lo que resulta en la formación de macropartículas que ya no son fluidizables, tornándose gradualmente en un lecho fijo con importantes canalizaciones del flujo.

Tras un periodo de tiempo determinado, empieza la condensación del solvente en la zona de condensación y crio-condensación (Figura 1), la cual continúa durante el resto de la prueba. Al terminar el experimento y siguiendo un protocolo de apagado seguro del equipo, se recolectaron las muestras de solvente condensado, se determinó su volumen para determinar el grado de recuperación y posteriormente sendas alícuotas fueron rotaevaporadas al vacío para recuperar los extractos (Butchi rotovap, 40 °C, presión de vacío acorde al solvente).

La identificación de los compuestos extraídos se realizó mediante sililación con 500 µL piridina y 50 µL BSTFA, empleando un Thermomixer a 40°C durante 1 h. Los productos derivatizados se analizaron en un cromatógrafo de gases. La identificación de las sustancias se llevó a cabo mediante la base de datos NIST17. La configuración del cromatógrafo fue la siguiente: Chrompack CP 9002 con detector MS, columna capilar de sílice fundida Elite 5 MS apolar (30 m x 0,32 mm, 0,25 µm espesor de pared, BP-5, DB1-DB5), gas de arrastre He, flujo 1 mL/min, split 1:20, inyector 200-280 °C, volumen de inyección 0,2 a 1,0 µL, horno a 50 °C (3 min) hasta 260 °C (5 min) a 2 °C/min; espectrometría de masas con impacto electrónico a 70 eV.

La recuperación porcentual de solvente se cuantificó como el cociente entre la cantidad de solvente condensado y la carga de solvente evaporado. Por su parte, el rendimiento de las extracciones convencionales (ej. Soxhlet) se cuantificó teniendo en cuenta la masa de extracto obtenida en relación con la masa inicial de biomasa cargada. Sin embargo, esta definición deja de lado factores industrialmente relevantes, tales como la cantidad de solvente empleada y el tiempo requerido para lograr la extracción (tiempo de contacto o tiempo de residencia). Por tal motivo, aquí se adoptó una definición de rendimiento de la extracción que agrupa estos factores como el cociente entre la masa de extracto obtenida y la masa de residuo inicial, por unidad de volumen de solvente empleada y por unidad de tiempo de extracción. Una definición más rigurosa debería tener en cuenta la cinética de la extracción (como ocurre la extracción en el tiempo) y la determinación del equilibrio de fases (cuál es la máxima cantidad del extractable que se puede remover). Ambos aspectos están fuera del alcance de este trabajo.

4. Resultados

La Tabla 1 presenta la composición de la biomasa procesada.

Tabla 1. Composición de la corteza de pino rojo

Agua (% w/w \pm 0,5, base seca)	9,7
Cenizas (% w/w \pm 0,5, base seca)	2,2
Extractables* (% w/w \pm 0,7, base seca)	6,5
Lignina (% w/w \pm 2,0, base seca)	45
Celulosa (% w/w \pm 2,0, base seca)	35

*Hexano/etanol mezcla azeotrópica

La Figura 2 presenta la distribución de tamaños de partícula del residuo. Se observa una amplia distribución de tamaños de partícula y gran influencia de las condiciones de molienda en la granulometría.

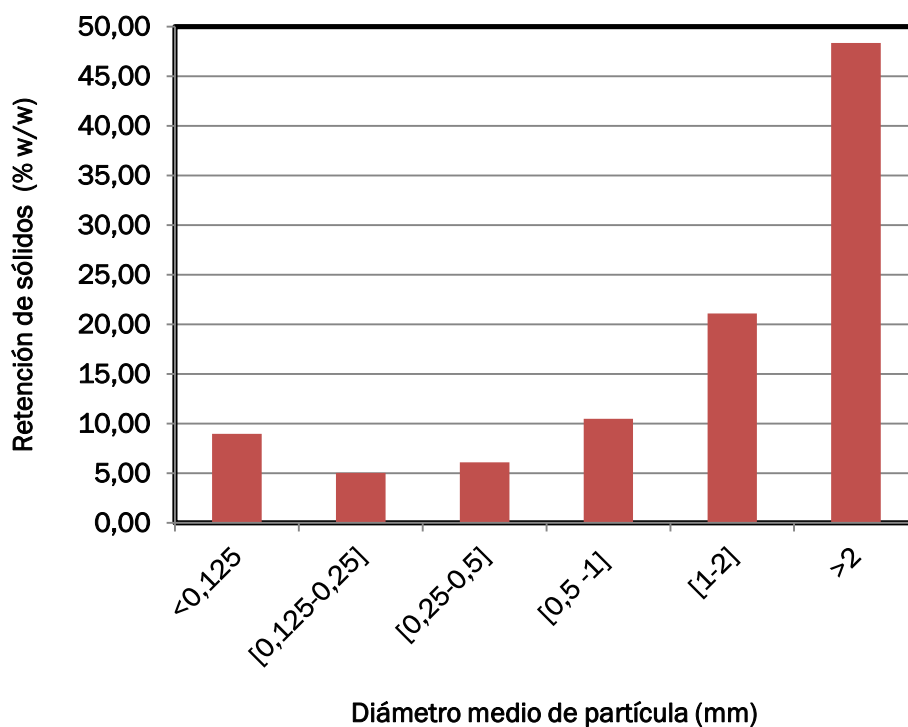


Figura 2. Distribución de tamaños de partícula del residuo después del proceso de molienda.

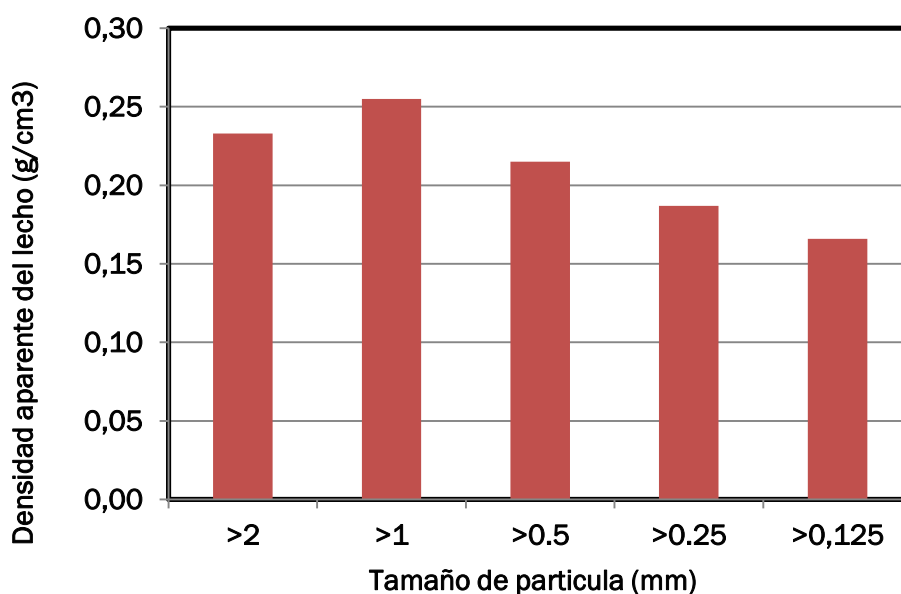


Figura 3. Densidad aparente del lecho fijo con empaquetamiento aleatorio empleando diferentes fracciones de tamaño de partícula.

Se observó que las partículas de corteza son altamente irregulares y de una densidad aparente muy baja (Figura 3), razones por las cuales clasifican como un material fácil de fluidizar según la clasificación de Geldart (GELDART, 1973) pero con tendencia a aglomerarse, en especial en lechos de diámetro pequeño. Con base en experimentos previos de fluidización de la biomasa con aire y empleando diferentes tamaños de partícula, se concluyó que lo más conveniente para el prototipo era emplear la fracción de tamaño entre 250-500 micras.

La caída de presión en el lecho fluidizado está compuesta por la caída de presión en el distribuidor, más la caída de presión en el lecho de partículas. Se estableció que el distribuidor de gas presentaba una caída de presión de aproximadamente 20 torr para un caudal de 24 L/min (STP) a 65 °C. La Figura 4 presenta el ciclo de histéresis de la expansión del lecho al variar el flujo de gas húmedo, con el correspondiente cambio en la caída de presión. El lecho fijo se expande gradualmente a medida que aumenta el caudal de aire (su velocidad), hasta alcanzar un valor límite máximo de expansión, justo antes de que lecho pase al estado de fluidización incipiente; dicha longitud máxima del lecho permite a su vez cuantificar la velocidad mínima de fluidización (no presentada). Al reducir el flujo (velocidad) del gas desde el estado fluidizado, el lecho se contrae, pero no lo hace siguiendo la misma ruta que al expandirse, lo que da origen al llamado ciclo de histéresis, clara evidencia del comportamiento aleatorio de las partículas en el lecho y efecto particular de la forma en la que este tipo de biomasa interactúa con las burbujas de aire.

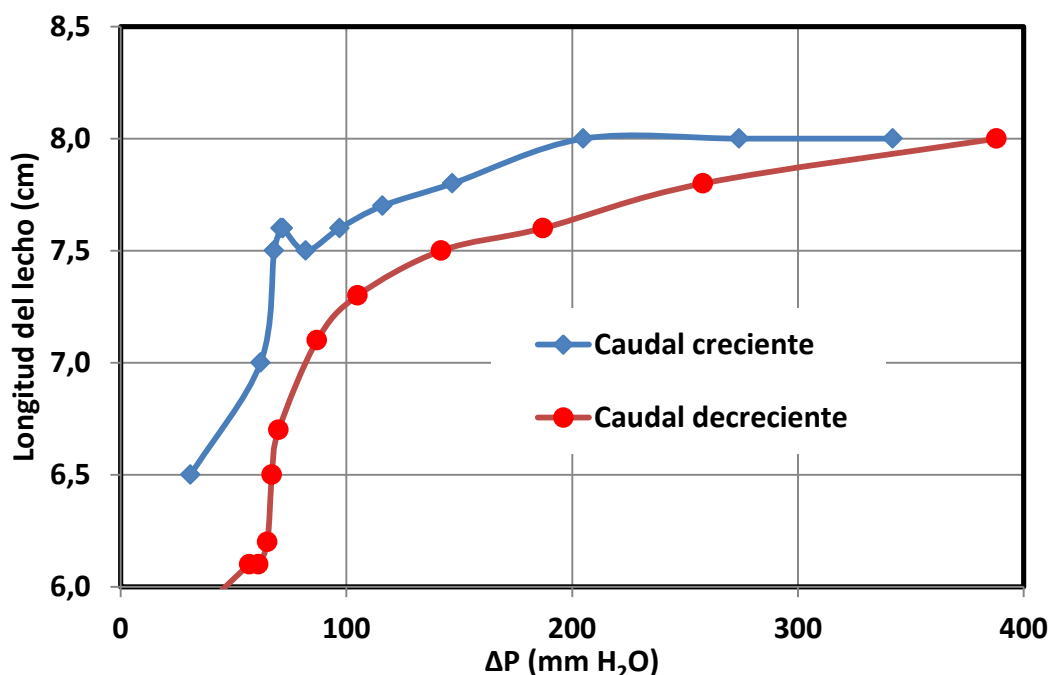


Figura 4. Expansión del lecho de biomasa hasta alcanzar el estado de fluidización incipiente. Se aprecia el ciclo de histéresis. Temperatura 65 °C. Partículas de corteza con tamaños entre 250-500 micras, 21,4 g. Los puntos representan los datos experimentales.

Los resultados de los experimentos de extracción usando el aire húmedo de solvente como agente separador y medio de fluidización de la biomasa se presentan en las Figuras 5 a 10. La humidificación del aire con el solvente se presenta en la Figura 5; como puede verse, solventes de alto punto de ebullición (baja volatilidad) como el CPME y el lactato de etilo, presentaron las humedades más bajas, mientras que los demás solventes, más volátiles, permitieron alcanzar humedades absolutas más altas. Esto se tradujo en mayores dificultades para realizar una fluidización estable y por ende una buena extracción, tal como se muestra en la Figura 6, en la que se representa el índice de calidad de la fluidización, una medida semicuantitativa sobre las observaciones del estado fluidizado. En el caso de los solventes más volátiles, la fluidización fue en general fácil de establecer y estable. Lo anterior conduce a que los resultados de extracción para CPME y lactato de etilo estén viciados y su incertidumbre sea demasiado grande.

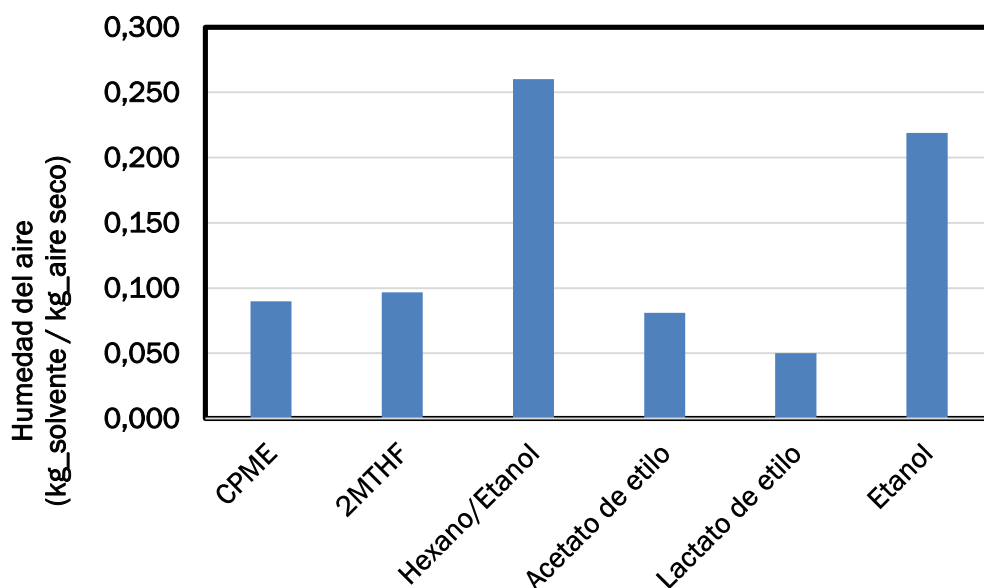


Figura 5. Humedad absoluta del aire en los experimentos de extracción con el lecho fluidizado. Las temperaturas de extracción abarcaron el intervalo 25-70 °C. Valores estimados empleando las condiciones de proceso.

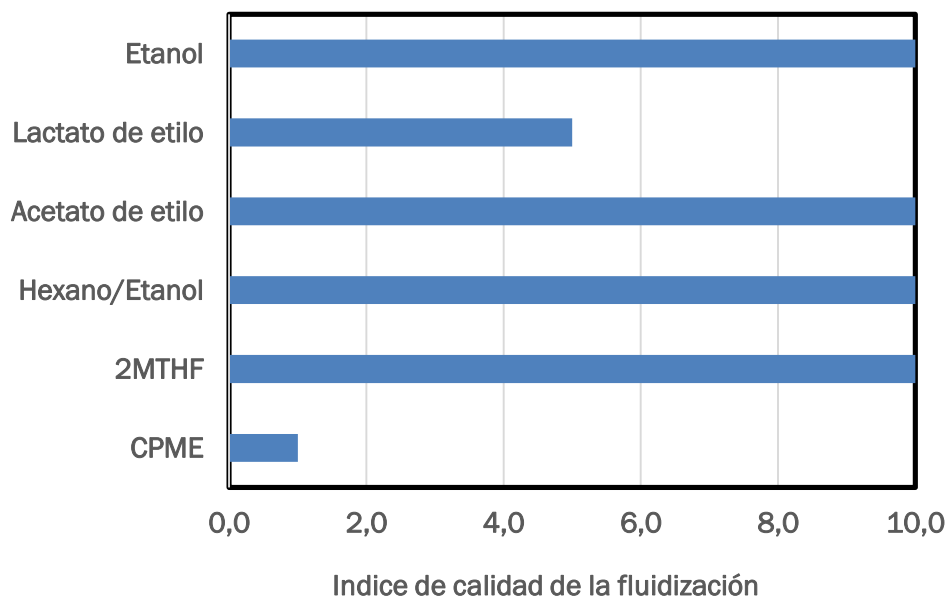


Figura 6. Índice de calidad de la fluidización. Indicador que agrupa observaciones cualitativas sobre la facilidad y estabilidad del proceso de fluidización. Fluidizaciones difíciles, propensas a detenerse califican en el nivel bajo de la escala (1). Fluidizaciones estables sin problemas de aglomeración y canalización del lecho califican en la escala máxima (10).

La recuperación del solvente (Figura 7) mostró tener correlación con el grado de adsorción del solvente por el residuo sólido; solventes con mayor tendencia a humectar el sólido derivaron en un efluente gaseoso con menor humedad y se mostraron después más difíciles de recuperar, lo que a su vez podría tener su fundamento en el equilibrio de fases gas/vapor/líquido de estas mezclas (un ejemplo de ese equilibrio se presenta para el etanol en la Figura 8). Los porcentajes de extracción del extractable se presentan en la Figura 9; la masa extractable removida por el agente separador por unidad de masa de residuo inicial, fue muy pequeña comparada con la obtenida por el método Soxhlet (Tabla 1). Sin embargo, debe considerarse que la comparación directa no es adecuada ya que las cantidades de solvente y el tiempo de contacto son

significativamente diferentes en ambos casos. Cuando estos factores se tienen en cuenta y se calcula el rendimiento de la extracción (Figura 10), se logra apreciar que la nueva técnica de extracción aquí propuesta logró alcanzar rendimientos semejantes al de Soxhlet cuando se usó aire/etanol como solvente e incluso rendimientos un poco mayores cuando se usó el mismo solvente que en Soxhlet (hexano/etanol).

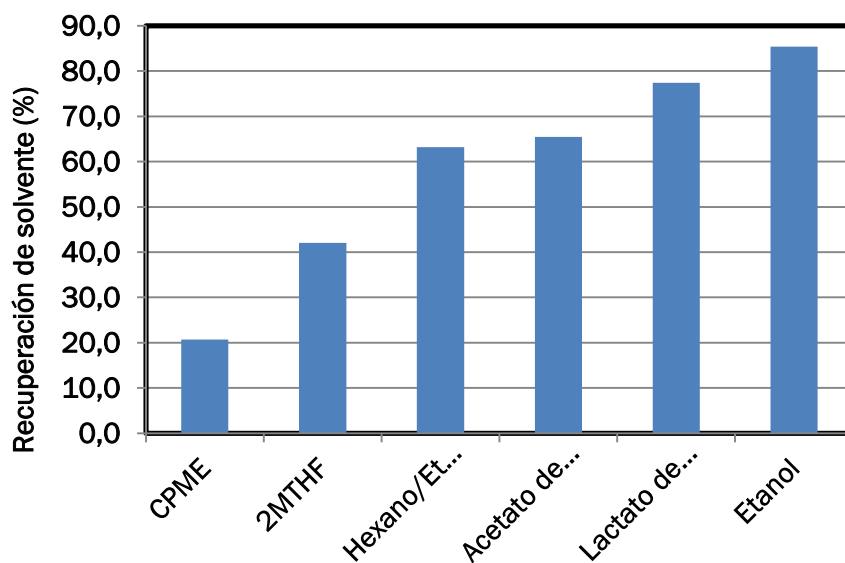


Figura 7. Porcentajes de recuperación de solventes en el proceso de extracción en lecho fluidizado. La incertidumbre de las mediciones es de $\pm 10\%$.

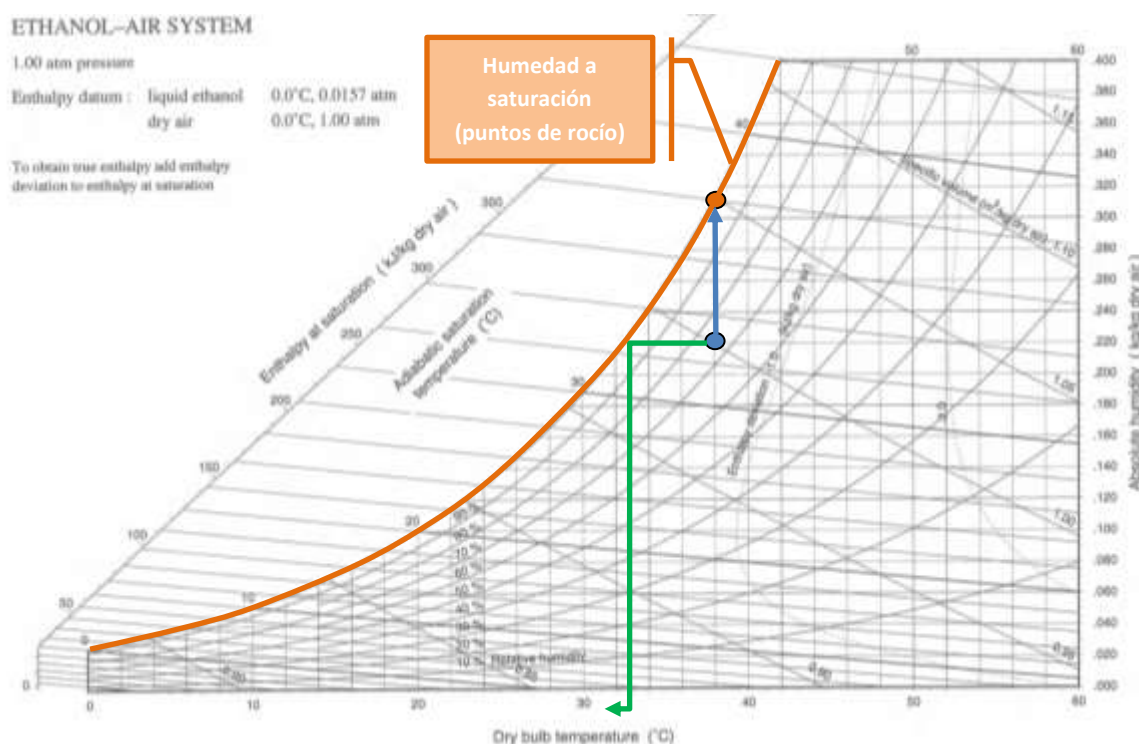


Figura 8. Diagrama psicrométrico para la mezcla etanol/aire a 1 atm (tomado de SHALLCROSS, 1996, 2020). Sobre el diagrama se representan el punto de operación del extractor en lecho fluidizado. Se indica la curva de saturación (naranja). La flecha azul señala la humedad a saturación a la temperatura de trabajo del proceso. La flecha verde indica el enfriamiento necesario para empezar a recuperar el solvente por condensación (si la humedad es muy baja, aumenta el enfriamiento requerido para saturar el gas). Nótese que en este diagrama teórico no se tiene en cuenta que además del etanol, los componentes del extracto también están disueltos en la mezcla.

Por último, ha de considerarse que medir el rendimiento de la extracción con la definición aquí propuesta, no es más que una forma de estimar y comparar el desempeño del sistema en términos globales; en rigor la velocidad de extracción debe medirse de forma instantánea en función del tiempo, siendo un parámetro dependiente de la cinética de la extracción, así como de los equilibrios de fases del sistema. De la misma forma, la comparación del proceso de extracción aquí propuesto y la técnica convencional Soxhlet tampoco resulta del todo justa, ya que en el primer caso estamos hablando de un proceso de flujo continuo, mientras que el segundo se trata de un proceso por lotes con recirculación del solvente hasta agotar el residuo.

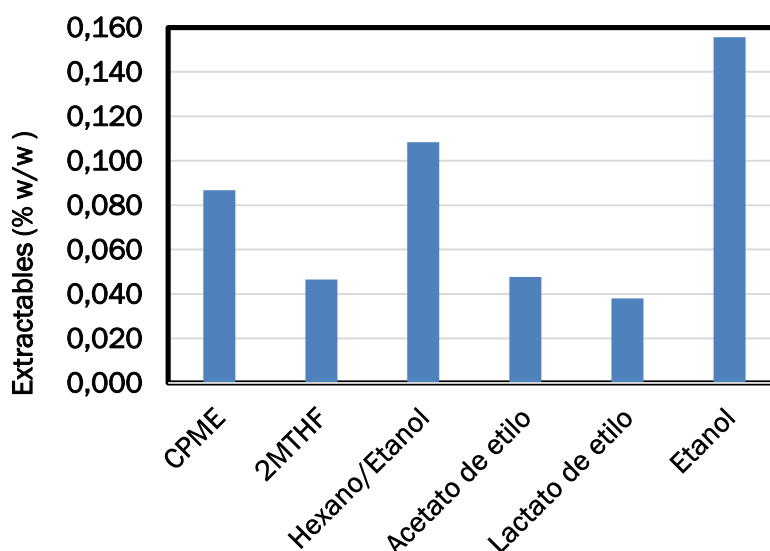


Figura 9. Porcentaje de extractables obtenidos empleando el proceso de lecho fluidizado con aire humedecido con vapor de solvente.

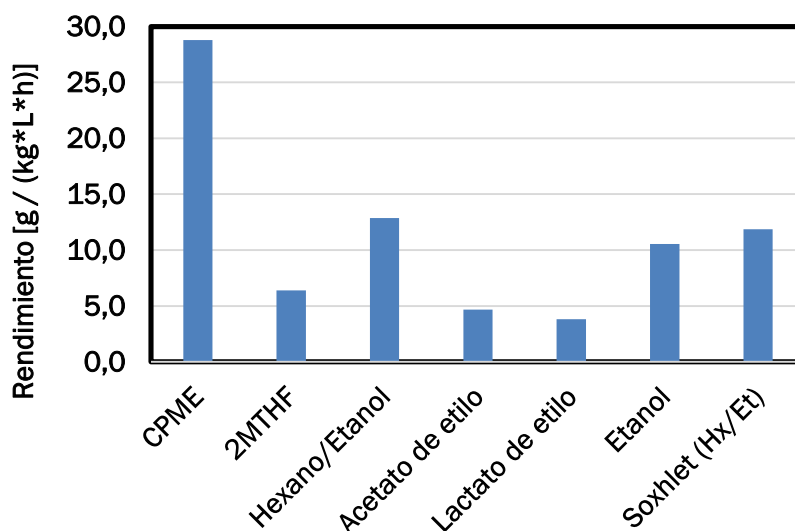


Figura 10. Rendimiento de las extracciones empleando el proceso de lecho fluidizado con aire humedecido con vapor de solvente. Se presentan los valores para una extracción Soxhlet convencional usando hexano/etanol para comparación.

En la Figura 11 se presenta una muestra de los resultados de caracterización de los extractos obtenidos.

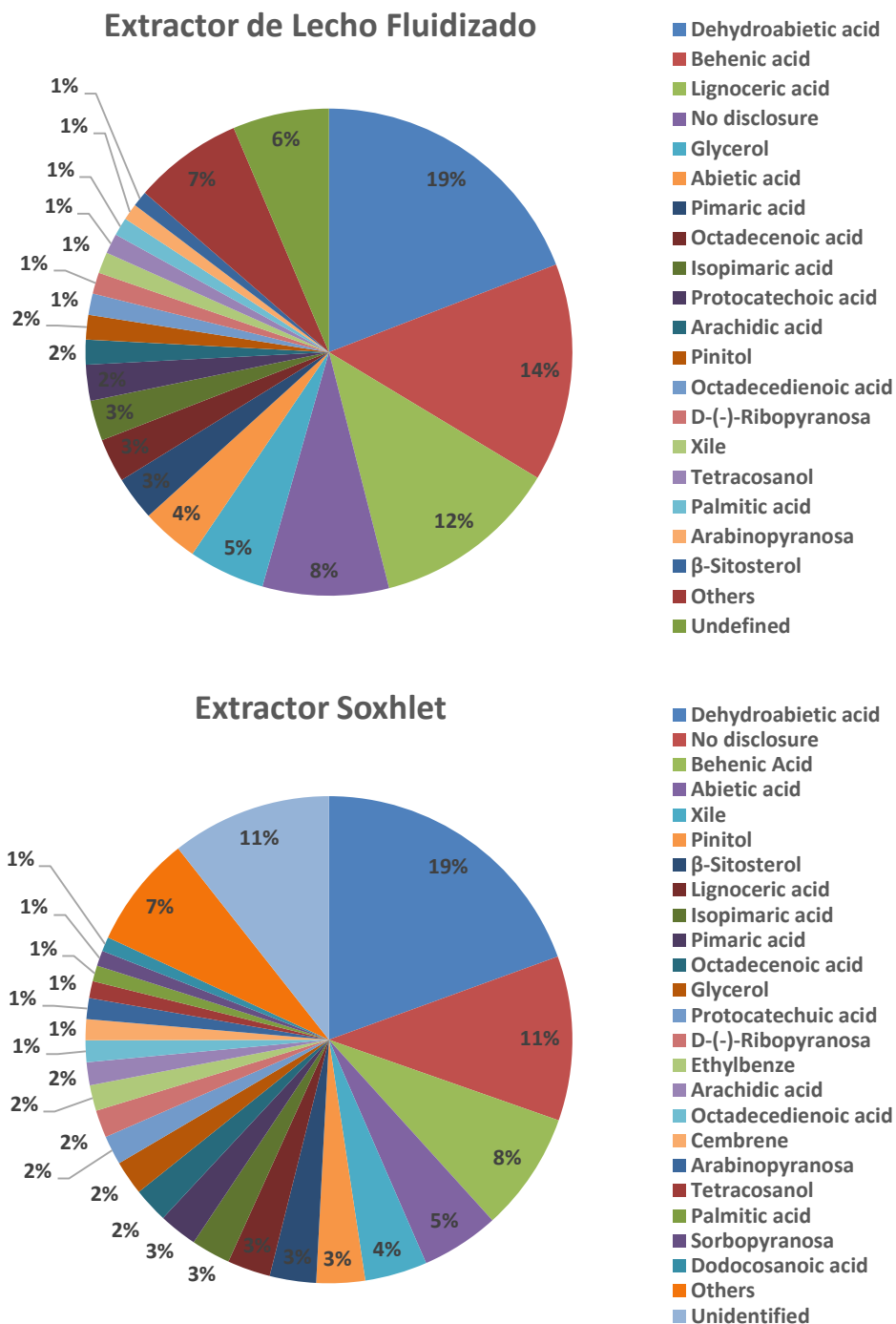


Figura 11. Composición química de los extractos de corteza de pino obtenidos mediante el extractor de lecho fluidizado (arriba) y el extractor Soxhlet (abajo) para comparación. En ambos casos se usó como solvente la mezcla hexano/etanol azeotrópica. Porcentajes en peso.

La composición del extracto resulta dependiente tanto del solvente empleado como de la técnica de extracción. En el caso ilustrado, se aprecian pequeñas diferencias en la concentración de los componentes mayoritarios y un par de componentes minoritarios que no fueron observados en la extracción en lecho fluidizado. Aunque las razones de estas diferencias aún no se han establecido con claridad, existe la posibilidad de que se deban en parte a que, mientras la extracción Soxhlet alcanzó el agotamiento del residuo por el tiempo tan prolongado de contacto,

la extracción en lecho fluido se mantuvo lejos del punto de agotamiento. También es posible que sea producto de un proceso de descomposición en la caldera del Soxhlet debido al largo tiempo de residencia en la misma de productos ya extraídos.

5. Discusión

Posiblemente tenga más viabilidad económica la comercialización de los extractos crudos, para aplicaciones especializadas en el sector farmacéutico, cosmético o alimentario. En tal caso, la técnica de extracción aquí propuesta podría ofrecer una ventaja competitiva si se aprovecha su capacidad para obtener extractos con un perfil de composición único que no se logra por otras técnicas convencionales.

De especial interés en este contexto, será el estudio teórico y experimental de los equilibrios de fase gas/vapor/líquido que se presentan entre el gas y los condensables como el solvente y los componentes del extracto. Como se muestra en la Figura 8, este tipo de estudios psicrométricos permitiría comprender mejor las ventajas y desventajas de usar ciertas combinaciones gas/solvente, así como proporcionar una importante herramienta de análisis y diseño del proceso. En conjunto, el estudio experimental de este complejo equilibrio de fases, esto es, la determinación de los coeficientes de distribución del extractable y el solvente en función de la temperatura, la presión y la humedad inicial del gas, aportaría información valiosa para el mayor entendimiento de los límites y posibilidades de este proceso a escala industrial.

6. Conclusiones

Se diseñó conceptualmente un proceso de obtención de extractables de biomasa forestales empleando como agente separador una mezcla de aire húmedo con vapores de un solvente volátil en una operación de contacto en flujo continuo en un lecho fluidizado gas/vapor/sólido con partículas de biomasa de entre 250-500 micras. Se propuso el correspondiente diagrama de flujo del proceso y se describieron los fundamentos fisicoquímicos de la operación.

Se construyó un prototipo del proceso a escala de banco, con la capacidad de procesar biomasa en la escala multigramos, la cual permitió evaluar el desempeño del equipo en la extracción de corteza de pino empleando diferentes solventes. Entre los diferentes solventes probados, acetato de etilo, 2-metiltetrahidrofurano y etanol presentan las más altas productividades de extracción (hasta 13 g/kg*L*h) y el mejor desempeño en términos de la estabilidad de la fluidización. Dichos valores comparan bien con la técnica Soxhlet considerando valores de productividad. Los resultados indican que el diseño propuesto se mostró operativo y capaz de obtener rendimientos que pueden llegar a optimizarse para ser competitivos a escala comercial.

Para alcanzar el nivel de demostración comercial del proceso propuesto, se recomienda seguir con las etapas restantes del TRL. Para ello, conviene incluir mejoras al diseño del proceso que conduzcan a una mayor productividad, eficiencia y viabilidad de escalar a planta piloto, entre las que se destacan: (1) profundizar en la investigación, entre otros, de los fundamentos fisicoquímicos del proceso (los equilibrios de fases involucrados y la cinética de las extracciones) y emplear dicha información en un modelo matemático para analizar y optimizar el proceso con la ayuda de simulación por ordenador (el uso de cartas psicrométricas gas/solvente/soluto como herramienta de diseño de extractores de lecho fluidizado no presenta antecedentes en la literatura); (2) aumentar los tiempos de contacto de las fases mediante la incorporación de un sistema de recirculación completa y operación por ciclos en flujo continuo (ej. lecho fluidizado circulante ya de uso en la industria), para permitir evaluar más fácilmente el agotamiento del residuo e incrementar la recuperación del solvente; (3) implementar una o más técnicas de intensificación que permitan incrementar la calidad de la fluidización de las partículas de biomasa forestal, entre las que destaca el uso de mezclas de partículas con diferente morfología para reducir la cohesividad y aglomeración de las partículas (VAN OMMEN et al., 2009; ZHANG, 2009); (4) concebir/diseñar/implementar/operar un prototipo de este proceso que emplee

solvente puro en fase vapor como agente separador y medio de fluidización, y comparar su desempeño con el sistema presentando en este trabajo.

Finalmente, cabría notar que, en miras a un escalado y posible aplicación comercial del proceso de extracción aquí propuesto, se requerirá de un análisis tecno-económico detallado (incluyendo los elementos técnicos presentados en este trabajo) que permita evaluar diferentes escenarios de aplicación de la tecnología e identificar condiciones óptimas para su implementación. Los elementos técnicos y de ingeniería, como los presentados en este trabajo, son piezas clave en el puzzle del desarrollo tecnológico de las biorrefinerías y su uso efectivo para el cada vez más urgente, aprovechamiento de los residuos.

7. Agradecimientos

Proyecto PECT “El bosc, primer recurs de la economía verda”, operacio IMBIOFUST. Impulso y realización de una planta piloto de biorrefinería a partir de madera de bajo precio y sus subproductos. Resolución GAH/815/2018. “Los PECT (Proyecto de Especialización y Competitividad Territorial) son un instrumento en el marco del Programa Operativo FEDER Cataluña 2014-2020 y la estrategia RIS3CAT que impulsan los agentes del territorio y lideran las entidades públicas locales para promover actuaciones que contribuyen a la transformación económica del territorio y tienen un fuerte componente de innovación. Responden a una estrategia territorial con un consenso amplio en el territorio”.

8. Bibliografía

ABU-OMAR, M.M., BARTA, K., BECKHAM, G.T., LUTERBACHER, J.S., RALPH, J., RINALDI, R., ROMÁN-LESHKOV, Y., SAMEC, J.S.M., SELS, B.F., WANG, F. 2021. Guidelines for performing lignin-first biorefining. *Energy Environ. Sci.*, 14, 262-292.

ADAMS, R.; WRIGHT, J.; 2012. Alkanes and terpenes in wood and leaves of *Pinus jeffreyi* and *P. sabiniana*. *J Essent Oil Res* 24(5) 435-440.

ADANEZ, J.; GAYAN, P.; DE DIEGO, L.; GARCIA-LABIANO, F.; ABAD, A.; 2003. Combustion of wood chips in a CFBC. Modeling and validation. *Ind Eng Chem Res* 42(5) 987-999.

AHMAD, W.; KUITUNEN, S.; BORREGA, M.; ALOPAEUS, V.; 2016. Physicochemical modelling for hot water extraction of birch wood. *Ind Eng Chem Res* 55(42) 11062-11073.

AHANGARI, H., KING, J.W., EHSANI, A., YOUSEFI, M; 2021. Supercritical fluid extraction of seed oils – A short review of current trends. *Trends Food Sci Technol*, 111, 249-260.

AZMIR, J.; ZAIDUL, I. S. M.; RAHMAN, M. M.; SHARIF, K. M.; MOHAMED, A.; SAHENA, F.; ... OMAR, A. K. M; 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *J Food Eng* 117(4) 426-436.

BANDONIENE, D.; GFRERER, M.; LANKMAYR, E.; 2004. Comparative study of turbulent solid-liquid extraction methods for the determination of organochlorine pesticides. *Biochem Biophys Res Commun* 61(1-2) 143-153.

BAUDOT, A.; MARIN, M.; 1997. Pervaporation of aroma compounds: comparison of membrane performances with vapour-liquid equilibria and engineering aspects of process improvement. *Food Bioprod Process* 75, 117-142.

BERTACCHI, S., JAYAPRAKASH, P., MORRISSEY, J.P., BRANDUARDI, P. 2021. Interdependence between lignocellulosic biomasses, enzymatic hydrolysis and yeast cell factories in biorefineries. *Microb. Biotechnol.* 1– 11.

BOCQUET, S.; VILADOMAT, F. G.; NOVA, C. M.; SANCHEZ, J.; ATHES, V.; SOUCHON, I.; 2006. Membrane-based solvent extraction of aroma compounds: choice of configurations of hollow fiber modules based on experiments and simulation. *J Membr Sci* 281, 358-368.

CHENG, M. H., & ROSENTRATER, K. A.; 2017. Economic feasibility analysis of soybean oil production by hexane extraction. *Ind Crops Prod.* 108, 775-785.

CRAWLEY, E.F., MALMQVIST, S.J., ÖSTLUND, D., BRODEUR, R., EDSTRÖM, K; 2014. Rethinking Engineering Education: The CDIO Approach. Springer International Publishing. Berlin.

DOB, T.; BERRAMDANE, T.; CHELGHOUM, C.; 2007. Essential oil composition of *Pinus halepensis* Mill. from three different regions of Algeria. *J Essent Oil Res* 19(1) 40-43.

EDWARDS, D; 2015. Scaling up bio energy technologies. *Chem Eng Prog*, March, 58-61

FAN, L.S.; 1989. Gas-liquid-solid fluidization engineering. Butterworth publishers. 3-29. Stoneham, MA.

FENGEL, D. & WEGENER, G. 1989. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter. 182-222. Berlin.

GARCÍA-DURAÑONA, L.; FARRENY, R.; NAVARRO, P.; BOSCHMONART-RIVES, J.; 2016. Life Cycle Assessment of a coniferous wood supply chain for pallet production in Catalonia, Spain. *J. Clean. Prod* 137 178-188.

GATLEY, D. P.; 2004. Psychrometric chart celebrates 100th anniversary. *Ashrae J* 46(11) 16-20.

GELDART, D.; 1973. Types of gas fluidization. *Powder Technol.*, 7, 5, 285-292.

GFRENER, M.; FERNANDES, C.; LANKMAYR, E.; 2004a. Optimization of fluidized-bed extraction for determination of organochlorine pesticides in sediment. *Chromatographia* 60(11) 681-686.

GFRENER, M.; GAWLIK, B.; LANKMAYR, E.; 2004b. Validation of a fluidized-bed extraction method for solid materials for the determination of PAHs and PCBs using certified reference materials. *Anal Chim Acta* 527(1) 53-60.

GONZALEZ-CONTRERAS, M., LUGO-MENDEZ, H., SALES-CRUZ, M., & LOPEZ-ARENAS, T; 2021. Synthesis, design and evaluation of intensified lignocellulosic biorefineries-Case study: Ethanol production. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, 159, 108220.

HU, Y., & Li, C; 2020. Implementing a multidimensional education approach combining problem-based learning and Conceive-Design-Implement-Operate in a third-year undergraduate chemical engineering course. *J. Chem. Educ.*, 97(7), 1874-1886.

KISS, A. A.; GEERTMAN, R.; WIERSCHEM, M.; SKIBOROWSKI, M.; GIELEN, B.; JORDENS, J.; ...VAN GERVEN, T.; 2018. Ultrasound-assisted emerging technologies for chemical processes. *J Chem Technol Biotechnol* 93(5) 1219-1227.

LECKNER, B., SZENTANNAI, P., WINTER, F; 2011. Scale-up of fluidized-bed combustion – A review, *Fuel*, 90, 10, 2951-2964.

LI X., MA, J., LING, X; 2020. Design and dynamic behaviour investigation of a novel VOC recovery system based on a deep condensation process, *Cryogenics*, 107, 103060.

LIU, ZH., HAO, N., WANG, YY. et al. 2021. Transforming biorefinery designs with ‘Plug-In Processes of Lignin’ to enable economic waste valorization. *Nat Commun* 12, 3912.

LIU, W., FU, Y., ZU, Y., KONG, Y., ZHANG, L., ZU, B., EFFERTH, T; 2009. Negative-pressure cavitation extraction for the determination of flavonoids in pigeon pea leaves by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1216, 18, 3841-3850.

MCCABE, W. L., SMITH, J. C., & HARRIOT, P.; 2007. Operaciones unitarias en ingeniería química. Séptima Edición. 799-832. McGraw Hill. Mexico.

MEULLEMIESTRE, A.; PETITCOLAS, E.; MAACHE-REZZOUG, Z.; GINIES, C.; CHEMAT, F.; REZZOUG, S.; 2014. Isolation of volatils from maritime pine sawdust waste by different processes: Ultrasound, microwave, turbohydrodistillation, and hydrodistillation. *Wood Mater Sci Eng* 9(2) 76-83.

MORAN, S; 2019. How to make sure your design is reasonably safe and sustainable?, En: MORAN, S. (ed). *An Applied Guide to Process and Plant Design* (Second Edition). 257-291. Elsevier. New York.

MOULIJN, J.A., MAKKEE, M., VAN DIEPEN, A.E; 2013. *Chemical Process Technology*. Wiley; 2nd edition. New York.

NONGONIERMA, A.; VOILLEY, A.; CAYOT, P.; LE QUÉRE, J.; SPRINGETT, M.; 2006. Mechanisms of extraction of aroma compounds from foods, using adsorbents. Effect of various parameters. *Food Rev Int* 22(1) 51-94.

PAES, B.G., ALMEIDA, J.R. 2014. Genetic improvement of microorganisms for applications in biorefineries. *Chem. Biol. Technol. Agric.* 1, 21.

PALMA, M.; BARBERO, G.; PIÑERO, Z.; LIAZID, A.; BARROSO, C.; ROSTAGNO, M.; PRADO, J.; MEIRELES, M; 2013. Extraction of natural products: Principles and fundamental aspects. En: ROSTAGNO, M.; PRADO, J. (eds). Natural product extraction: principles and applications. 58-88. RSC publishing. Cambridge.

PAUL, P.E.V., VISWANATH, B; 2021. Recent trends in the development of high-performance microbial cell factories for production of bio-based chemicals. En: VISWANATH, B. (eds). Recent Developments in Applied Microbiology and Biochemistry. Academic Press, 241-246. New York.

PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., GOMES DE AZEVEDO, E; 1998. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Pearson Education, 1998. New York.

QUEIRÓS, C. S.; CARDOSO, S.; LOURENÇO, A.; FERREIRA, J.; MIRANDA, I.; LOURENÇO, M.; PEREIRA, H.; 2020. Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition. *Biomass Convers Biorefin* 10(1) 175-188.

RAPINEL, V., SANTERRE, C., HANAËI, F., BELAY, J., VALLET, N., RAKOTOMANOMANA, N., VALLAGEAS, A., CHEMAT, F; 2018. Potentialities of using liquefied gases as alternative solvents to substitute hexane for the extraction of aromas from fresh and dry natural products. *C R Chim*, 21, 6, 590-605

RENDERS, T., BOSCH, S.V., KOELEWIJN, S.F., SCHUTYSER, W., SELS, B.F; 2017. Lignin-first biomass fractionation: the advent of active stabilisation strategies. *Energy Environ. Sci.*, 10, 1551-1557.

REYES-GARCES, N., GIONFRIDDO, E., GÓMEZ-RÍOS, G. A., ALAM, M. N., BOYACI, E., BOJKO, B., ... & PAWLISZYN, J; 2018. Advances in solid phase microextraction and perspective on future directions. *Anal. Chem.*, 90, 1, 302-360.

ROOHINEJAD, S., KOUBAA, M., BARBA, F.J., GREINER, R., ORLIEN, V., LBOVKA, N.I; 2016. Negative pressure cavitation extraction: A novel method for extraction of food bioactive compounds from plant materials. *Trends Food Sci Technol*, 52, 98-108.

SANTOS, H. M., LODEIRO, C., & CAPELO-MARTÍNEZ, J. L; 2009. Ultrasonic energy as a tool for sample treatment for the analysis of elements and elemental speciation. En: CAPELO-MARTÍNEZ, J. L. (Ed.). Ultrasound in chemistry: Analytical applications. John Wiley & Sons. Weinheim.

SEOANEZ-CALVO, M; 2013. Tratado de biomasa. 118-145. Mc Graw Hill Interamericana. Madrid.

SELF, R; 2005. Extraction of organic analytes from foods. A manual of methods. Royal Society of Chemistry. 153-190. Cambridge.

SCHUTYSER, W., RENDERS, T., BOSCH, S.V., KOELEWIJN, S.F., BECKHAM, G.T., SELS, B.F; 2018. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem. Soc. Rev.*, 47, 852-908.

SCHRÖDER, T.; LAUVEN, L. P.; SOWLATI, T.; GELDERMANN, J.; 2019. Strategic planning of a multi-product wood-biorefinery production system. *J Clean Prod* 211, 1502-1516.

SHALLCROSS, D.C.; 1996. Psychrometric charts for hydrocarbon vapours in nitrogen. *Calphad*, 20(3) 273-288.

SHALLCROSS, D.C.; 2000. Preparation of psychrometric charts for alcohol vapours in nitrogen. *Korean J Chem Eng* 17(1) 93-100.

SILVESTRE, W. P., LIVINALLI, N. F., BALDASSO, C., & TESSARO, I. C.; 2019. Pervaporation in the separation of essential oil components: a review. *Trends Food Sci Technol*, 93, 42-52.

SILLERO, L.; PRADO, R.; ANDRÉS, M. A.; LABIDI, J.; 2019. Characterisation of bark of six species from mixed Atlantic forest. *Ind Crops Prod* 137, 276-284.

SMITH, P.G.; 2008. Applications of fluidization to food processing. John Wiley & Sons. New York.

SINGH, N., SINGHANIA, R.R., NIGAM, P.S., DONG, C.D., PATEL, A.K., PURI, M; 2022. Global status of lignocellulosic biorefinery: Challenges and perspectives. *Bioresour. Technol.* 344, B, 126415.

SPIETELUN, A., KLOSKOWSKI, A., CHRZANOWSKI, W., NAMIEŚNIK, J; 2013. Understanding solid-phase microextraction: key factors influencing the extraction process and trends in improving the technique. *Chem. Rev.* 113, 3, 1667–1685.

TIWARI, B. K.; 2015. Ultrasound: A clean, green extraction technology. *Trends Analyt Chem* 71, 100-109.

TURTON, R., BAILIE, R.C., WHITING, W.B., SHAEIWITZ, J.A., BHATTACHARYYA, D; 2012. Analysis, synthesis, and design of chemical processes. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences) 4th Edition. New York.

VAN OMMEN, J. R.; NIJENHUIS, J.; COPPENS, M. O.; 2009. Reshaping the structure of fluidized beds. *Chem Eng Prog* 105(7) 49-57.

VENSKUTONIS, P. R.; VYSKUPAITYTE, K.; PLAUSINAITIS, R.; 2000. Composition of essential oils of *Pinus sylvestris* L. from different locations of Lithuania. *J Essent Oil Res* 12(5) 559-565.

WANG, G., CUI, Q., YIN, L.J., LI, Y., GAO, M.Z., MENG, Y., LI, J., ZHANG, S.D., WANG, W; 2020. Negative pressure cavitation based ultrasound-assisted extraction of main flavonoids from *Flos Sophorae Immaturus* and evaluation of its extraction kinetics. *Sep. Purif. Technol*, 244, 115805.

WHALLEY, A.; 2016. Understand pilot-plant design specifications. *Chem Eng Prog*, May, 25-28.

WILLFÖR, S.; ALI, M.; KARONEN, M.; REUNANEN, M.; ARFAN, M.; HARLAMOW, R., 2009. Extractives in bark of different conifer species growing in Pakistan. *Holzforschung* 63, 551-558.

ZHANG, W.; 2009. A Review of techniques for the process intensification of fluidized bed reactors. *Chin J Chem Eng* 17(4) 668-702.