Tratamientos Aplicables a Materiales Lignocelulósicos para la Obtención de Etanol y Productos Químicos

Applicable to Treatment Materials for Obtaining Lignocellulosic Ethanol and Chemicals

William Giovanni Cortes Ortiz.

Resumen

En los últimos años se ha incrementado el uso de etanol obtenido a partir de la caña de azúcar; sin embargo este biocombustible, considerado de primera generación choca con diversas situaciones sociales como la seguridad alimentaria. Por esta razón se evalúa con gran acogida la producción de biocombustibles a partir de celulosas no comestibles, las cuales son un material rico en carbohidratos, adicionalmente en la actualidad están siendo incinerados generando un gran efecto deletéreo al ambiente. En este artículo se presenta las características de los materiales lignocelulósicos, su composición y las condiciones que se debe evaluar para la obtención de biocombustibles y productos químicos de importancia comercial.

Palabras Clave: Lignocelulósico, pretratamiento, biocombustibles.

Abstract

In recent years it has increased the use of ethanol from sugar cane, but this biofuel, which is considered first generation collides with various social situations such as food security. For this reason it is evaluated with great success producing cellulosic biofuels from non-food items, which are a material rich in carbohydrates, in addition to currently being incinerated to generate a large deleterious effect to the environment. This article presents the characteristics of lignocellulosic materials, their composition and conditions to be evaluated for the production of biofuels and chemicals of commercial importance.

Keywords: Lignocellulosic, pretreatment, biofuels.

Recibido / Received: Noviembre 26 de 2013 **Aprobado / Aproved:** Febrero 10 de 2014
Tipo de artículo / Type of paper: Articulo de investigación científica y tecnológica.
Afiliación Institucional de los autores / Institutional Affiliation of authors: Universidad El Bosque.
Autor para comunicaciones / Author communications: William Giovanni Cortes Ortiz, cortesgiovanni@unbosque.edu.co
El autor declara que no tienen conflicto de interés.

Introducción

En la actualidad se ha incrementado el uso de la biomasa, en particular la derivada de residuos agrícolas, para la producción de combustibles y de otros productos químicos convirtiéndose en uno de los puntos clave en el desarrollo sostenible, dado que los residuos son renovables en contraste con la materia prima de origen fósil [1]. En tal sentido, programas como "The Biomass Program" (US) e "Implementation Action Plan 2006 of SUSCHEM" (Europa), promueven el aprovechamiento de materiales renovables, no solamente en la obtención de combustibles, sino también de otros productos químicos [1].

Una de las principales fuentes de hexosas y pentosas es sin duda, la biomasa de tipo lignocelulósico proveniente principalmente de residuos agrícolas, dado a su elevado contenido de celulosa y hemicelulosa. *No obstante, lograr el fraccionamiento de esta biomasa para tener los anhelados polímeros de celulosa y hemicelulosa es un trabajo muy complejo, dado que el elevado contenido de lignina presente impide la separacion de los polisacáridos para su posterior hidrólisis, por lo cual es necesario emplear tratamientos físicos, químicos, biológicos o la combinación de estos, lo suficientemente fuertes para que permitan la separación de los polímeros pero sin generar reacciones secundarias de estos azúcares en productos indeseados. Con base en el contexto anterior en el presente documento se abordara la definición de biomasa, la composición general de los materiales lignocelulósicos y se especificara los diferentes tipos de tratamiento que se pueden llevar a cabo para lograr el fraccionamiento del material y a partir de sus componentes obtener biocombustibles y productos químicos de importancia comercial.*

Biomasa

El término biomasa se refiere a toda la materia orgánica que proviene de árboles, plantas y desechos de animales que pueden ser convertidos en energía; o las provenientes de la agricultura (residuos de maíz, café, arroz, macadamia), del aserradero (podas, ramas, aserrín, cortezas) y de los residuos urbanos (aguas negras, basura orgánica y otros) [2].

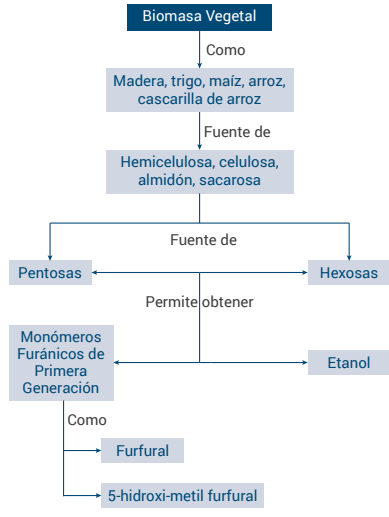
La biomasa que puede ser usada para la producción de energía cubre un amplio rango de materiales y fuentes: los residuos de la industria forestal y la agricultura, los desechos urbanos y las plantaciones energéticas se usan, generalmente para procesos modernos de conversión que involucran la generación de energía a gran escala, enfocados hacia la sustitución de combustibles fósiles. Adicionalmente es pertinente reconocer que dicha biomasa no solamente se puede emplear para la producción de energía, también puede servir como materia prima para la producción de múltiples sustancias químicas de gran valor comercial, en la figura 1 se ilustra la secuencia para la obtención de productos químicos de valor comercial obtenidos a partir de biomasa vegetal.

Biomasa Lignocelulosica

El material lignocelulósico consiste en tres tipos diferentes de polímeros, celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa está compuesta por subunidades de D-glucosa unidas por un enlace glucosídico β 1-4. La celulosa en una planta se compone de piezas con una estructura cristalina. Las capas de celulosa se juntan y forman las llamadas fibrillas de celulosa o paquetes de celulosa, estas fibrillas de celulosa son en su mayoría independientes y débilmente unidos a través de enlaces de hidrógeno [4].

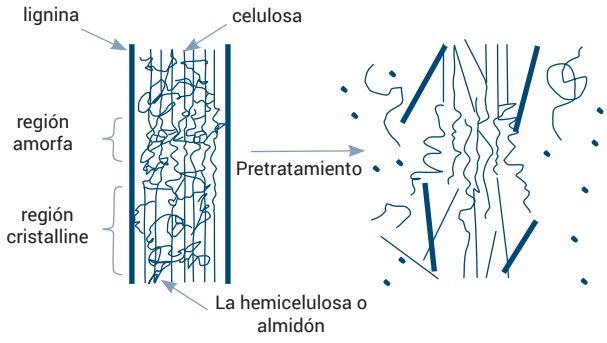
La hemicelulosa es una estructura compleja de carbohidratos que consiste en polímeros de diferentes azúcares como xilosa y arabinosa (pentosas), manosa, glucosa y galactosa (hexosas) y ácidos de azúcar. El componente dominante de la hemicelulosa de la madera y plantas agrícolas es el xilano [3].

Figura 1. *Furfural, hidroxi-metil furfural y etanol a partir de biomasa vegetal.*



La hemicelulosa es una estructura compleja de carbohidratos que consiste en polímeros de diferentes azúcares como xilosa y arabinosa (pentosas), manosa, glucosa y galactosa (hexosas) y ácidos de azúcar. El componente dominante de la hemicelulosa de la madera y plantas agrícolas es el xilano [3]. La hemicelulosa tiene un peso molecular más bajo que la celulosa, y con cadenas laterales cortas que constan de diferentes polímeros de azúcares, fáciles de hidrolizar [3]. La hemicelulosa sirve como una conexión entre la lignina y las fibras de celulosa y le da al conjunto de celulosa-hemicelulosa- lignina rigidez [5]. La lignina es, después de la celulosa y la hemicelulosa, uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza y está presente en la pared celular. El objetivo principal de la lignina es dar a la planta el soporte estructural, impermeabilidad, y la resistencia contra el ataque microbiano y el estrés oxidativo. Es insoluble en agua y se considera ópticamente inactiva, todo esto hace que la degradación de la lignina sea muy difícil [3]. En la figura número 2 se observa la composición típica de un material lignocelulósico.

Figura 2. *Estructura de la biomasa lignocelulósica.*



Debido a la composición del material lignocelulósico la hidrólisis enzimática de esta biomasa es elevadamente limitada debido a varios factores. Diferentes investigadores concluyen que la cristalinidad de la celulosa es sólo uno de ellos. Otros son el grado de polimerización, contenido de humedad, la superficie de contacto disponible y el contenido de lignina [6], [7], [8].

Para lograr la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica se han propuesto pretratamientos los cuales se pueden clasificar principalmente en pretratamientos físicos como: mecánicos y térmicos; y químicos empleando ácidos ó bases y la combinación entre estos. A continuación se presentará las características de cada uno de estos.

Pretratamiento mecánico

Consiste particularmente en el corte de la biomasa lignocelulósica en pedazos más pequeños. El objetivo de un pretratamiento mecánico es la reducción en el tamaño de partículas así como de la cristalinidad. La reducción de tamaño de las partículas conduce a un aumento de la superficie disponible y una reducción del grado de polimerización [9]. El aumento de la superficie específica, la reducción del grado de polimerización y el corte, son todos factores que aumentan el rendimiento de la hidrólisis total de la biomasa lignocelulósica [10].

Pretratamiento térmico

Durante este pretratamiento la biomasa lignocelulósica se calienta. Si la temperatura aumenta por encima de 150-180 °C, en primera instancia, la hemicelulosa y poco después la lignina, comenzará a solubilizarse [11], [12]. Esta temperatura de 180 °C es probablemente sólo una indicación, ya que la reactividad térmica de la biomasa lignocelulósica depende en gran medida de su composición [3]. Durante los procesos térmicos una parte de la hemicelulosa se hidroliza y forma ácidos. Estos mismos ácidos se supone siguen catalizando la hidrólisis de la hemicelulosa [13], [14].

Pretratamiento con vapor de agua

Durante el pretratamiento con vapor la biomasa se pone en un recipiente grande, a altas temperaturas (hasta 240°C) y presión, durante unos minutos. Después de una serie tiempo, el vapor se libera y la biomasa se enfría rápidamente. El objetivo de un pretratamiento con vapor o de explosión con vapor es solubilizar la hemicelulosa y así tener mejor acceso para la hidrólisis enzimática de la celulosa evitando la formación de los inhibidores [15]. La diferencia entre el pretratamiento con vapor y la explosión con vapor, es que en este último hay una despresurización rápida y refrigeración de la biomasa al final del pretratamiento, lo que hace que el agua de la biomasa explote el material.

Pretratamiento con agua caliente

En este caso el agua se encuentra líquida, el objetivo del pretratamiento es solubilizar principalmente la hemice-

lulosa para tener mejor acceso a la celulosa y evitar la formación de inhibidores. Para evitar la formación de inhibidores, el pH debe mantenerse entre 4 y 7 durante el pretratamiento. Mantener este rango de pH minimiza la formación de los monosacáridos, y por lo tanto también la formación de productos de degradación que pueden seguir catalizando la hidrólisis del material celulósico durante el pretratamiento [16].

Pretratamiento ácido

El pretratamiento de la biomasa lignocelulósica con ácidos a temperatura ambiente se realiza para mejorar la digestibilidad anaerobia. El objetivo es solubilizar la hemicelulosa, y lograr con esto mejor acceso a la celulosa [17]. El pretratamiento se puede hacer con ácidos diluidos o con ácidos fuertes; la principal reacción que se produce durante el pretratamiento ácido es la hidrólisis de la hemicelulosa, especialmente de xilano que es relativamente estable en ácido. La hemicelulosa solubilizada en medio ácido puede ser objeto de las reacciones hidrolíticas y producir furfural, HMF y otros productos [3], [17].

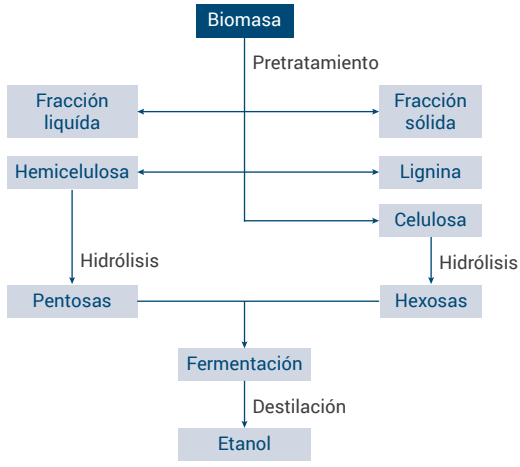
Pretratamiento alcalino

Durante el pretratamiento alcalino las primeras reacciones que tienen lugar son la solvatación y saponificación. Esto provoca que la biomasa se expanda, lo cual la hace más accesible a las enzimas y bacterias [3]. En altas concentraciones alcalinas, ocurre una hidrólisis alcalina, lo cual conlleva a la degradación y descomposición de polisacáridos [3]. En consecuencia se observa que la biodegradabilidad de la biomasa lignocelulósica está limitada por varios factores como la cristalinidad de la celulosa, el área superficial y el contenido de lignina. Los pretratamientos pueden tener efecto en uno o más de estos aspectos y algunos pueden considerarse más favorables que otros [17].

Una vez realizado el pretratamiento se obtienen dos fracciones: una fracción sólida insoluble en agua la cual contiene celulosa y lignina; la otra fracción es liquida compuesta de hemicelulosa. Posteriormente se realiza la hidrólisis de cada una de las fracciones (celulósica y hemicelulósica) para obtener los monómeros; hexosas y pentosas respectivamente los cuales son la materia prima de diferentes productos químicos dentro de los cuales se encuentra el etanol; en la figura número 3 se muestra los pasos para obtener etanol a partir de biomasa lignocelulósica.

Con base en lo anterior y contextualizando lo descrito anteriormente, en Colombia, uno de los residuos agrícolas que se genera en grandes proporciones, es la cascarilla que recubre el grano de arroz. Debido a sus características fisicoquímicas, la cascarilla es un desecho de muy difícil biodegradación y, considerando su bajo peso específico (100 kg/m^3) su evacuación y el transporte se convierten en un problema que implica un elevado costo y un impacto nocivo para el medio ambiente.

Figura 3. *Etanol a partir de biomasa lignocelulósica.*



En la actualidad, el uso de la cascarilla de arroz se limita a su combustión para el calentamiento del aire destinado al proceso de secamiento del arroz; el cual produce grandes cantidades de dióxido de carbono, gas con reconocidos efectos negativos.

Según estadísticas de Fedearroz, el área destinada a la siembra de arroz en Colombia es de aproximadamente 400.000 hectáreas en las cuales se produce alrededor de 2.000.000 de toneladas de arroz paddy seco y 400.000 toneladas de cascarilla anualmente. La industria arrocera dentro de su visión estratégica tiene como meta, el aumento del consumo per cápita de arroz hasta el doble del valor actual (39 kg/persona/año), lo anterior supone un incremento en la producción de arroz y en consecuencia de cascarilla.

De acuerdo con la composición química de la cascarilla de arroz, la cual se encuentra alrededor de un 33% de

celulosa, 15% de hemicelulosa y 20% de lignina [18], una alternativa para el aprovechamiento integral de este material, puede ser emplear la fracción celulósica como fuente de hexosas para la producción bioetanol y emplear la fracción hemicelulósica como una fuente de pentosas, las cuales a su vez, pueden ser la materia prima para la producción de numerosos productos químicos.

Conclusiones

La aplicación de pretratamientos a los materiales lignocelulósicos permite disociar el complejo formado por la hemicelulosa, celulosa y lignina; de esta manera se puede emplear cada una de las fracciones como materia prima para la obtención de diversos productos químicos.

Debido al gran efecto deletéreo que causa la combustión de materiales (lignocelulósicos) sobre el ambiente, la obtención de bioetanol y productos químicos como furfural a partir de los azúcares presentes en las fracciones celulósica y hemicelulósica de estos materiales son una alternativa que permite brindarle un valor agregado y a su vez mitigar la afectación que causa al ambiente.

Bibliografía

[1] Gallezot, P. 2007. Catalytic routes from renewables to fine chemicals. Catalysis Today 121 (2007) 76-91.

[2] Manual sobre energía Renovable. Costa Rica 2002. Documento financiado por el gobierno.

[3] Fengel, D., Weneger, G., 1984. Wood: Chemestry. Ultrastructure. Reactions. De gruyter, Berlin.

[4] Pettersen, R.C., 1984. The chemical composition of wood (chapter 2). In: Rowell, R.M., (Ed), The chemistry of solid wood, Advances in Chemistry Series, vol. 207. American Chemical Society, Washintong, DC, p.984.

[5] Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H., Dale, B.E., 2005. Understanding factors that limit enzymatic hydrolisis of biomass. Appl. Biochem. Biotechnol., 1081-1099.

[6] Chang, V.S., Holtzapple, M.T. 2000. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. Applied Biochemestry and Biotechnology 84, 5-37.

[7] Koullas, D.P., Christakopoulos, P., Kekos, D., Macris, B.J., Koikios, E.G., 1992. Correlating the effect of pretreatment on the enzymatic hydrolysis of straw. Biotechnol. Bioeng. 39, 113-116.

[8] Puri, V.P., 1984. Effect of crystallinity and degree of polymerization of cellulose on enzymatic saccharification. Biotechnol. Bioeng. 26, 1219-1222.

[9] Hartmann, H., Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1999. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. In: Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (Eds), Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 1, pp. 129-136.

[10] Bobleter, O., 1994. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. Progress in Polymer Science 19, 797-841.

[11] Garrote, G.,Dominguez, H., Parajó. J.C. 1999. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. Holz Roh Werkst 57 (3). 191-202.

[12] Gregg, D.,Saddler, J.N., 1996. A techno-economic assessment of the pretreatment and fractionation steps of a biomass-to-ethanol process. Appl. Biochem. Biotechnol., 711-727.

[13] Liu, C., Wyman, C.E., 2003. The effect of flow rate of compressed hot water on xylan, lignin and total mass removal from corn stover. Ind. Eng. Chem. Res. 31, 1157-1161.

[14] Mok, W.S., Antal Jr., M.J. 1992. Uncatalizedsolvolysisof whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water. Industrial Engeneering Chemestry Research 31, 1157-1161.

[15] Kohlman, K.L., Sarikaya, A., Westgate, P.J., Weil, J., Velayudhan, A., Hendrickson, R., Ladisch, M.R. 1995. Enhanced enzyme activities on hydrated lignocellulosic substrates. In: saddler, J.N., Penner, M.H. (Eds), Enzymatic degradation of Insoluble Carbohydrates. ACS Publishing, 237-255.

[16] Ramos, L.P., 2003. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. Quim. Nova. 26 (6), 863-871.

[17] Piñeros, Y., Otalvaro, A., Campos, A., Cortés, W., Proaños, J., 2010. Aplicación de tecnologías para el aprovechamiento de la cascarilla de arroz.

El Autor

William Giovanni Cortés Ortiz

Licenciado en Química y Magister en Ciencias Ambientales con experiencia en análisis cromatográficos; ha enfocado sus estudios en el aprovechamiento de residuos agroindustriales con el fin de obtener materias primas que permitan la obtención de productos químicos de interés industrial y social.