

# DESRESINACIÓN ALCALINA Y TRATAMIENTO ÁCIDO DE ASERRÍN DE PINO DESTINADO A BIORREFINERÍA



**ABTCP 2012**

45º CONGRESSO E EXPOSIÇÃO  
INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL  
45<sup>TH</sup> PULP AND PAPER INTERNATIONAL CONGRESS & EXHIBITION



2012 VII CONGRESO IBEROAMERICANO  
DE INVESTIGACIÓN EN CELULA Y PAPEL 2012  
**CIADICYP**  
VII IBEROAMERICAN CONGRESS ON PULP AND PAPER RESEARCH 2012

**Romina B. Stoffel , Fernando E. Felissia , Aprigio da Silva Curvelo, Liliana  
M. Gassa , María C. Area**

Realização  
*Arranged By*



Correalização  
*Co-sponsor*



9 A 11 DE OUTUBRO DE 2012

OCTOBER 9 - 11, 2012

TRANSAMERICA EXPO CENTER  
SÃO PAULO - BRASIL





9 A 11 DE OUTUBRO DE 2012  
OCTOBER 9 - 11, 2012  
TRANSAMERICA EXPO CENTER  
SÃO PAULO - BRASIL



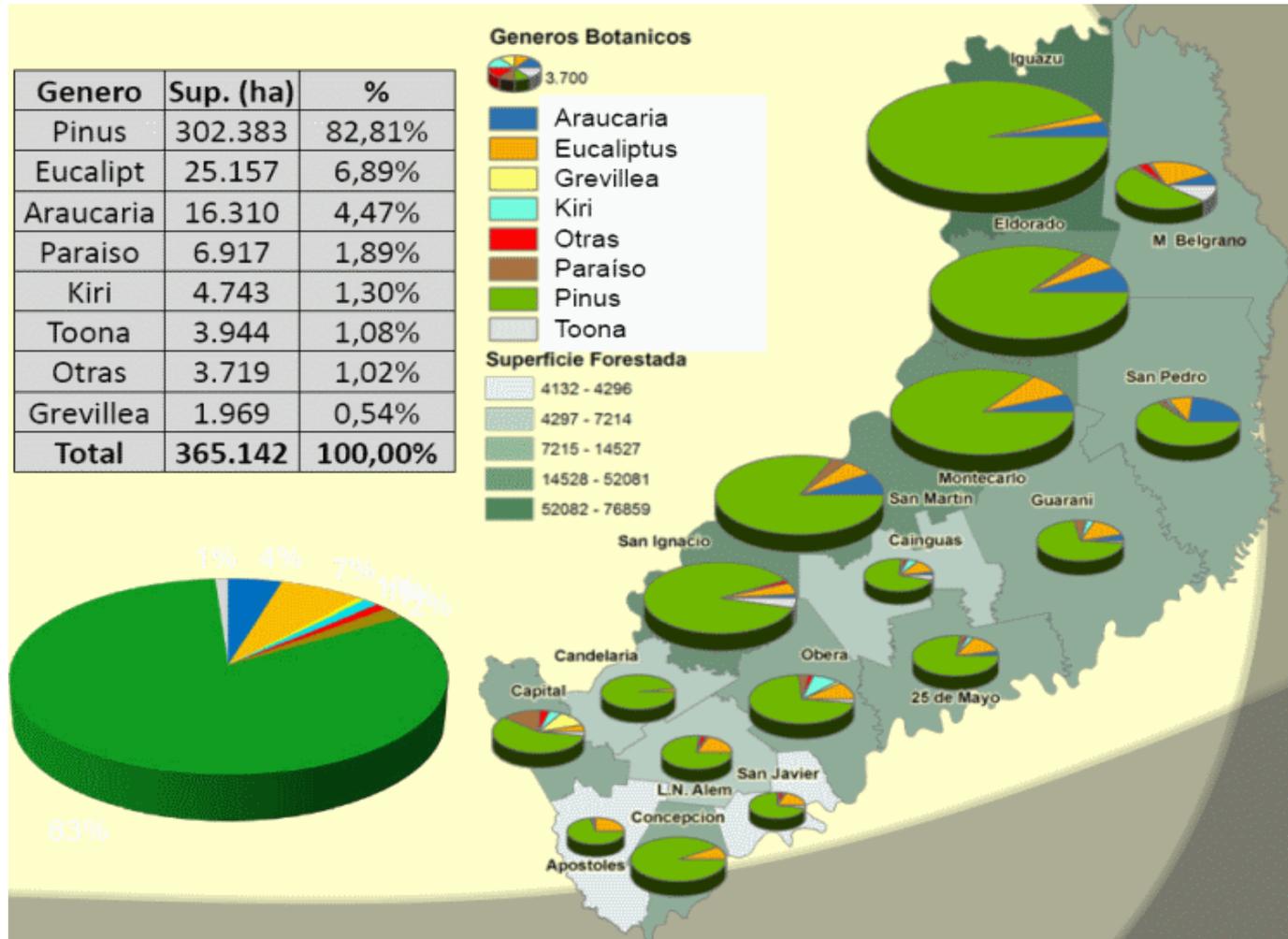
# PROYECTO

## **Biorrefinería a partir de residuos de la industrialización primaria de la madera**

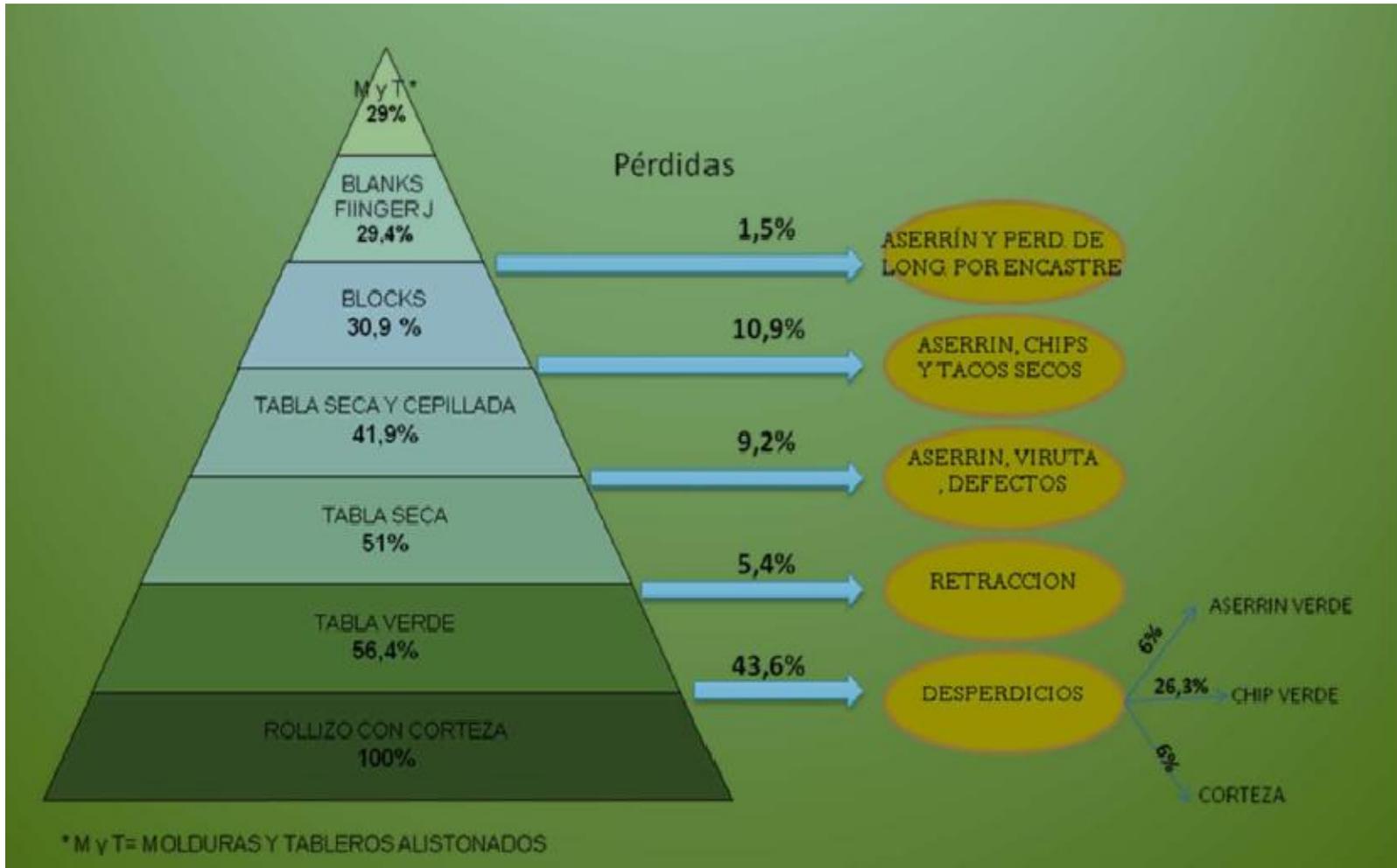
### OBJETIVO

**Optimizar el fraccionamiento del residuo lignocelulósico mediante tratamientos químicos secuenciales, separando las tres fracciones principales con el objetivo de valorar el residuo.**

# Superficie total forestada por Departamento y por especie



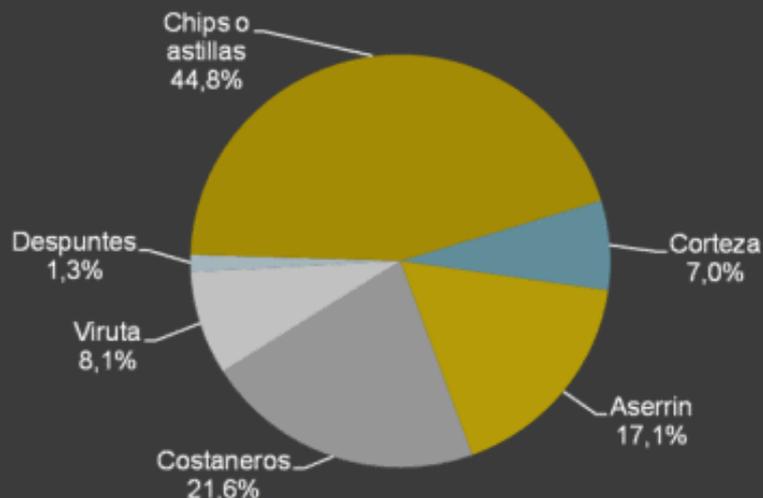
# Rendimientos de la industrialización de la madera



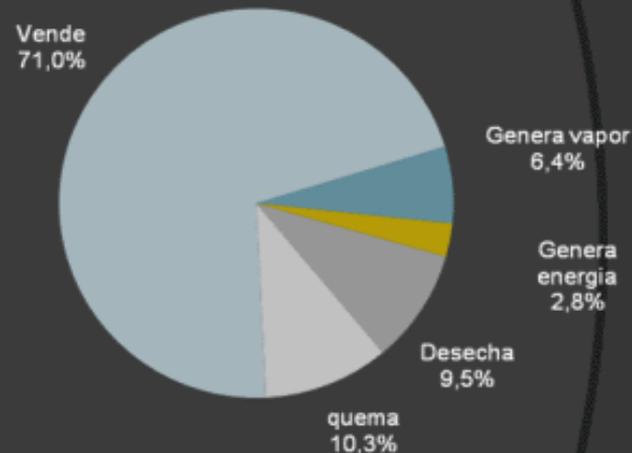
# Subproductos de la Industria Maderera según tipo y destino (Tn/Año)

	Corteza	Aserrin	Costaneros	Viruta	Despunte	Chips o astillas	Total
TOTAL MNES	147.926	364.399	405.824	159.029	26.843	997.473	2.101.494
Proporción	7,1%	17,1%	21,2%	7,9%	1,3%	45,3%	

Según TIPO



Según DESTINO



	Genera vapor	Genera electric	Desecha	quema	Vende	Total
Total general	134.211	58.281	199.081	217.046	1.492.876	2.101.494
Proporción	6,4%	2,8%	9,5%	10,3%	71,0%	100,0%

# BIORREFINERÍA FORESTAL



## Extractivos



- Ácidos grasos
- Farmacéuticos
- Antioxidantes
- Químicos bioactivos

## Celulosa



- Pulpa y papel
- Etanol
- Celulosa microcristalina

## Hemicelulosa



- Xilitol
- Químicos
- Hidrogeles
- Aditivos para comidas

## Lignina



- Combustible sólido
- Fenoles
- Carbón poroso
- Adhesivo
- Vainillina



9 A 11 DE OUTUBRO DE 2012  
OCTOBER 9 - 11, 2012  
TRANSAMERICA EXPO CENTER  
SÃO PAULO - BRASIL



## OBJETIVO DEL TRABAJO

**Aplicar una secuencia alcalina-ácida como método de fraccionamiento de aserrín de pino para obtener fracciones líquidas de extractivos y hemicelulosas y un material sólido lignocelulósico, que será posteriormente deslignificado y eventualmente hidrolizado con vistas a la obtención de etanol**

# Efectos de la etapa alcalina

- Saponificación de los ácidos resínicos y grasos
- Deacetilación y neutralización de los grupos ácidos de las hemicelulosas a  $T < 70^{\circ}\text{C}$
- Reacciones de “peeling” y “stopping” a  $T > 80^{\circ}\text{C}$
- Hidrólisis alcalina, al azar, de las uniones glicosídicas a  $T > 140^{\circ}\text{C}$ .
- Degradación de los azúcares a hidroxiácidos no volátiles



9 A 11 DE OUTUBRO DE 2012  
OCTOBER 9 - 11, 2012  
TRANSAMERICA EXPO CENTER  
SÃO PAULO - BRASIL



Realização  
Arranged By

Correalização  
Co-sponsor

- **Formación de ácido hexenurónico**
- **Disolución de la lignina lábil**
- **Hinchamiento de la madera**
- **Decrecimiento del grado de polimerización y de la cristalinidad de la celulosa**

# Efectos de la etapa ácida

- Disolución de las hemicelulosas por ruptura de enlaces glicosídicos
- Disolución de celulosa amorfa
- Degradación de azúcares (formación de furfural y HMF) y formación de “pseudo-lignina”
- Reacciones de condensación en la lignina y disminución de enlaces  $\beta$ -O-4.



9 A 11 DE OUTUBRO DE 2012  
OCTOBER 9 - 11, 2012  
TRANSAMERICA EXPO CENTER  
SÃO PAULO - BRASIL



# EXPERIMENTAL

- **Aserrín de pino elliotti (Aserradero Forestal Eldorado, Misiones)**
- **Caracterización mediante métodos analíticos estándares para biomasa (Standard Biomass Analytical Methods, del National Renewable Energy Laboratory, NREL)**

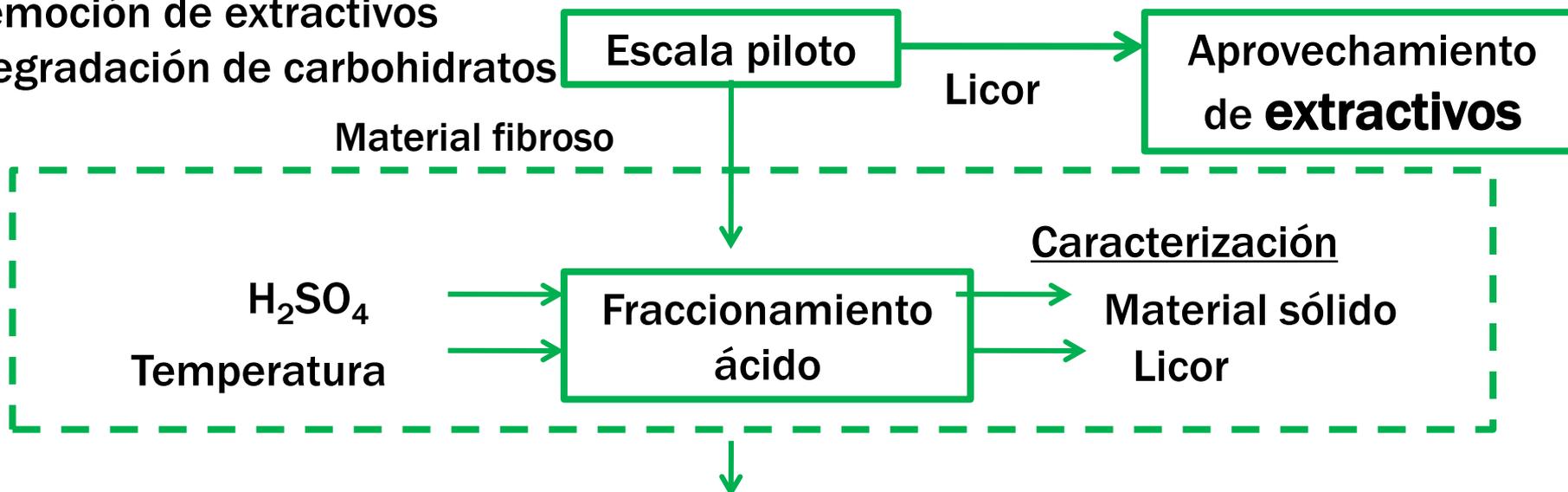


### Análisis Estadístico de los resultados

Condiciones óptimas:

> remoción de extractivos

< degradación de carbohidratos



## Análisis Estadístico de los resultados

Condiciones óptimas:

> Extracción de  
hemicelulosas

Material  
lignocelulósico

Escaia piloto

Licor

Separación y  
purificación de  
**hemicelulosas** y  
azúcares

Aplicación de Diseño Central Compuesto

NaOH + AQ  
Temperatura

Fraccionamiento  
alcalino

Caracterización  
Material sólido  
Licor

## Análisis Estadístico de los resultados

Condiciones óptimas:

> Deslignificación

< degradación de celulosa

Escaia piloto

Licor

Separación y  
purificación de  
**lignina**

Celulosa

Hidrólisis y  
Fermentación

**BIOETANOL**

## Etapa alcalina

- 90 °C
- 1 hr
- 5 % sms de NaOH
- Relación licor:madera de 10

**Reactor MK de 7 It con  
circulación de licor**



## Etapa ácida

- 15 gr secos de aserrín (pretratado y sin tratar)
- Relación licor:madera = 10

Los pretratamientos se realizaron siguiendo un Diseño Experimental Central Compuesto de tres factores con 5 niveles:  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0,8-2,5 -5-7,5 -9,2g/l  
Tiempo: 20-30-45-60-70 min.  
Temperatura: 110-120-135-150-160°C



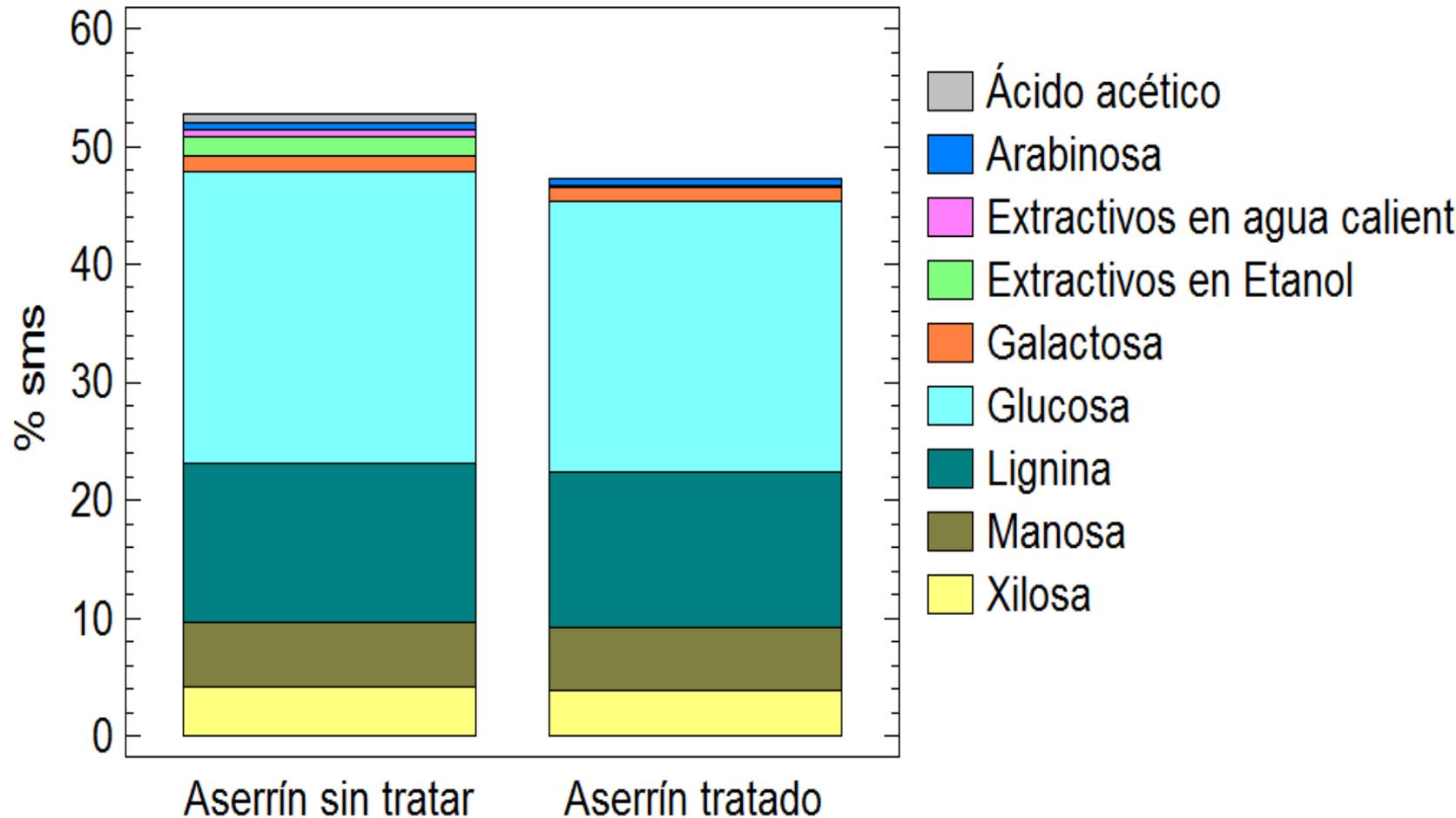
Los productos de degradación, los azúcares y los ácidos orgánicos fueron determinados mediante HPLC.

$$C = Glu * 0,9 - \frac{Man}{b} * 0,9$$

$$H = (Ara + Xil) * 0,88 + Acético * 0,717 + (Gal + Glu + Man) * 0,9 - C$$

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## Composición química de la materia prima



# ETAPA ALCALINA

**Rendimento: 91,6% sms**

**Se extrajou:**

- ✓ **88,2 % de los extractivos en etanol**
- ✓ **3,2 % de la lignina**
- ✓ **8,4 % de las hemicelulosas**
- ✓ **7 % de la celulosa**
- ✓ **100% acetilos**



# ETAPA ACIDA

9 A 11 OCTUBRE DE 2012  
 OCTOBER 9 - 11, 2012

TRANSAMERICA EXPO CENTER

Realização  
 Arranged By

Correalização  
 Co-sponsor

Rendimiento etapa ácida

Tratamiento	T, t, C	Aserrín sin tratar	Aserrín tratado
1	120-30-2,5	94,9	87,8
2	150-30-2,5	91,1	84
3	120-60-2,5	92,3	84
4	150-60-2,5	85,2	81,8
5	120-30-7,5	79,9	80,2
6	150-30-7,5	74,9	73,3
7	120-60-7,5	76,2	76,2
8	150-60-7,5	70,7	69,9
9	110-45-5,0	94,2	86,1
10	160-45-5,0	70,2	70
11	135-20-5,0	90,3	83,4
12	135-70-5,0	81,9	71,4
13	135-45-0,8	90,5	87,6
14	135-45-9,2	78	76,9
15	135-45-5,0	80	79
16	135-45-5,0	80,5	79,9
17	135-45-5,0	80,9	79,2

T: temperatura; t: tiempo; C.: concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en g/l

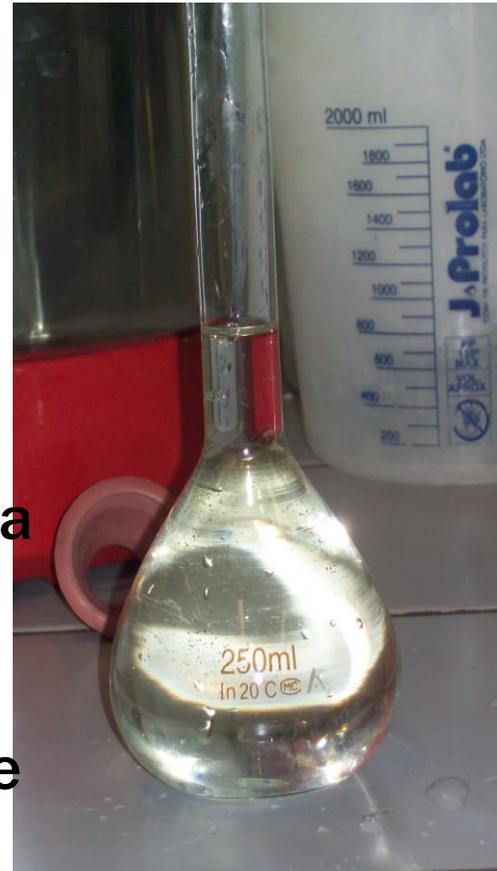
**Después de la manosa, la xilosa y la glucosa son los componentes mayoritarios en el licor**

**La degradación de azúcares en ambos casos es baja y aumenta en condiciones más severas de temperatura.**

**No existen diferencias significativas en la xilosa extraída para ambos materiales**

**En el caso de la manosa, la extracción fue significativamente mayor para el material sin tratamiento alcalino**

## Licores ácidos



**t 120-60-7,5**

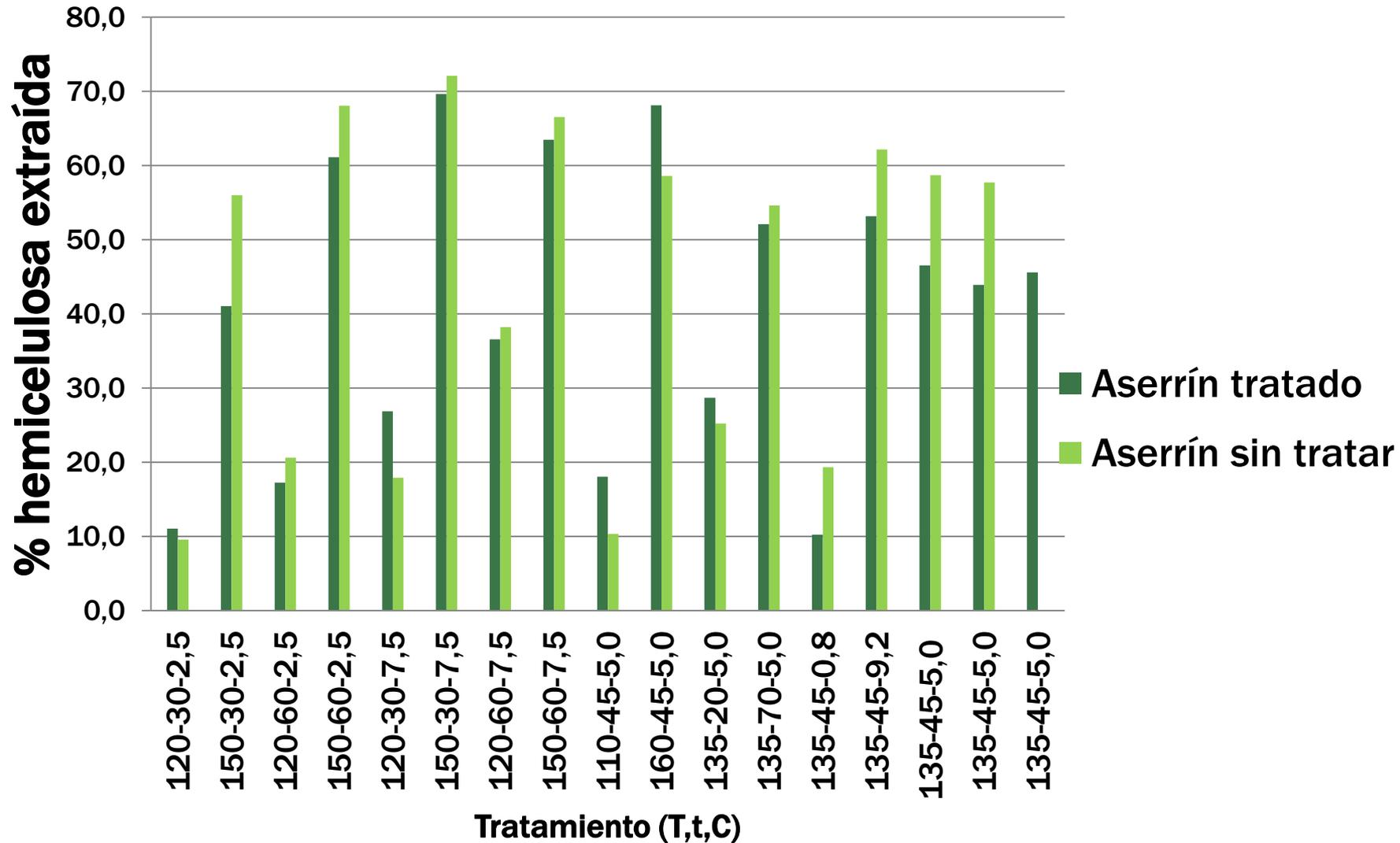


**st 120-60-7,5**

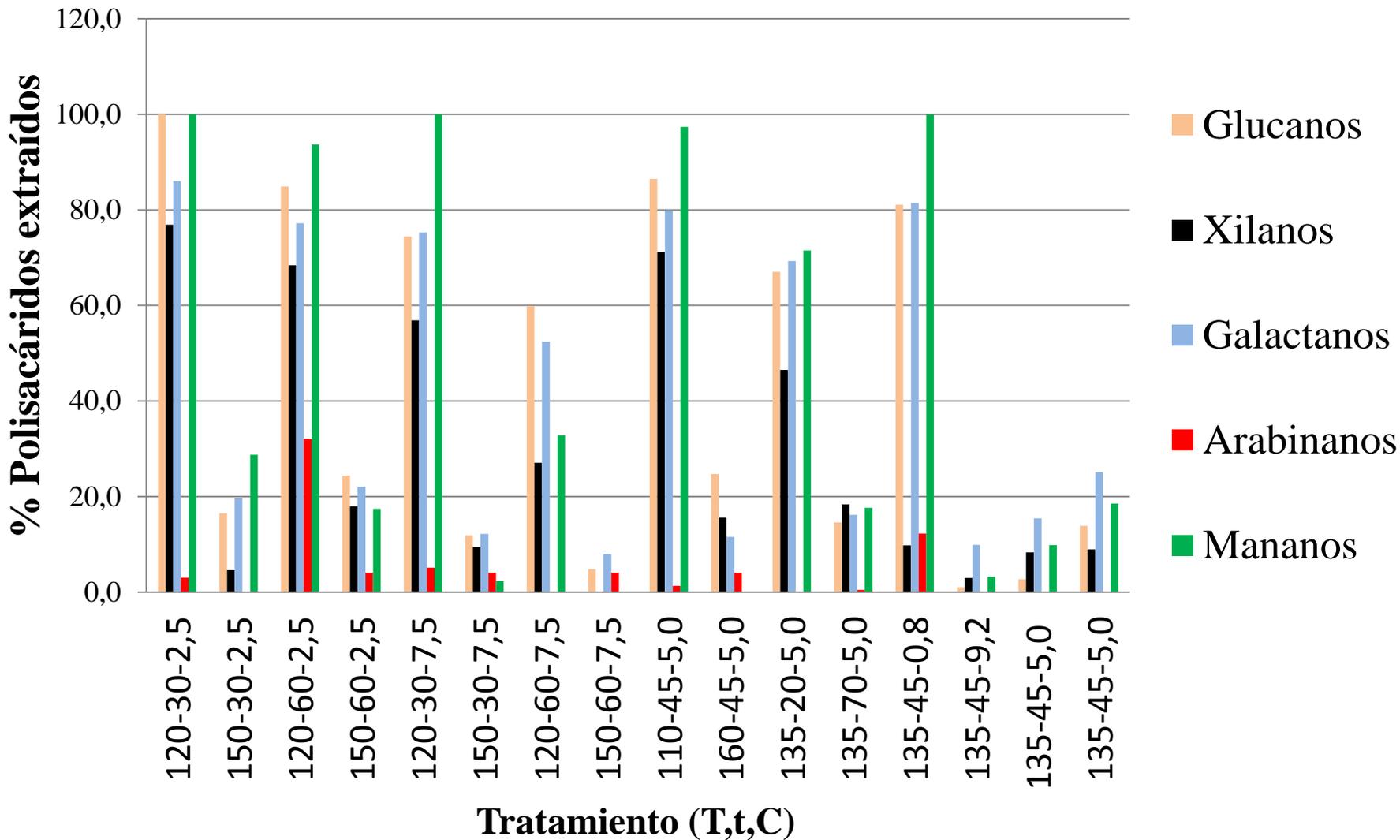
# Mejora de la impregnación del licor ácido en el material pretratado con álcali



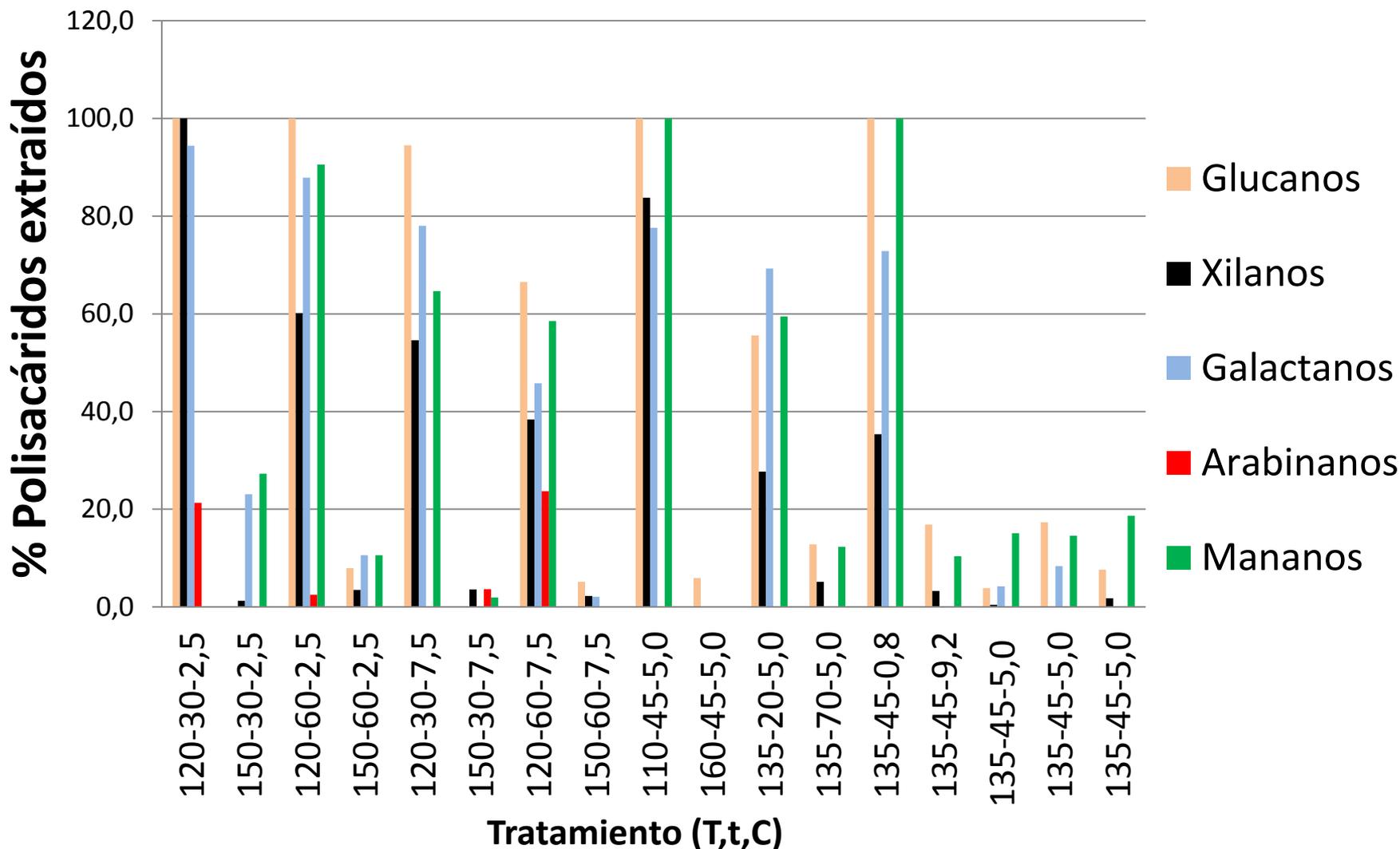
# Porcentaje de hemicelulosas extraídas en etapa ácida



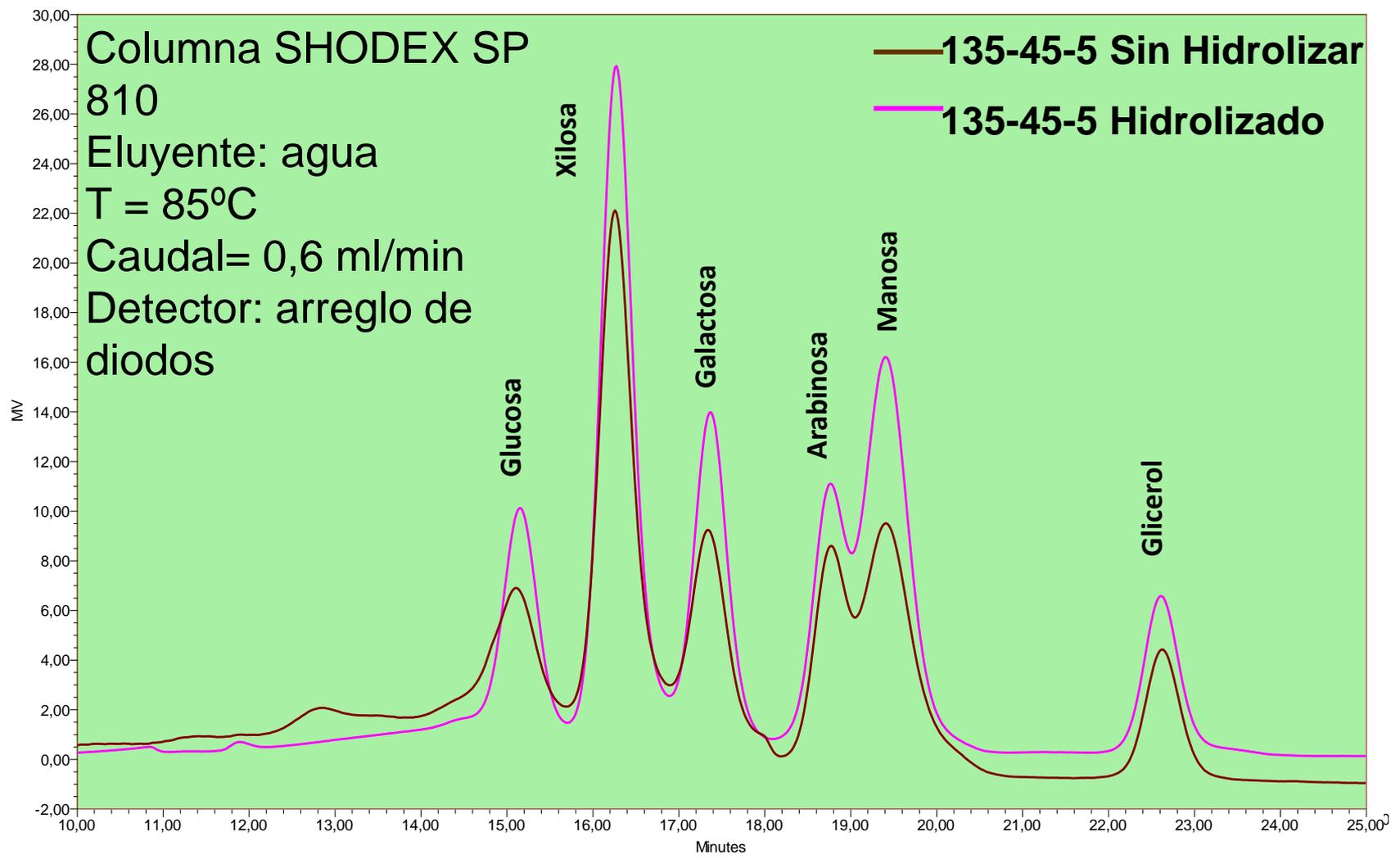
# Polisacáridos extraídos (% sobre azúcares totales extraídos) en la etapa ácida del aserrín sin tratamiento alcalino



# Polisacáridos extraídos (% sobre azúcares totales extraídos) en la etapa ácida del aserrín con tratamiento alcalino



# Comparación de cromatogramas de licor ácido del material pretratado con álcali



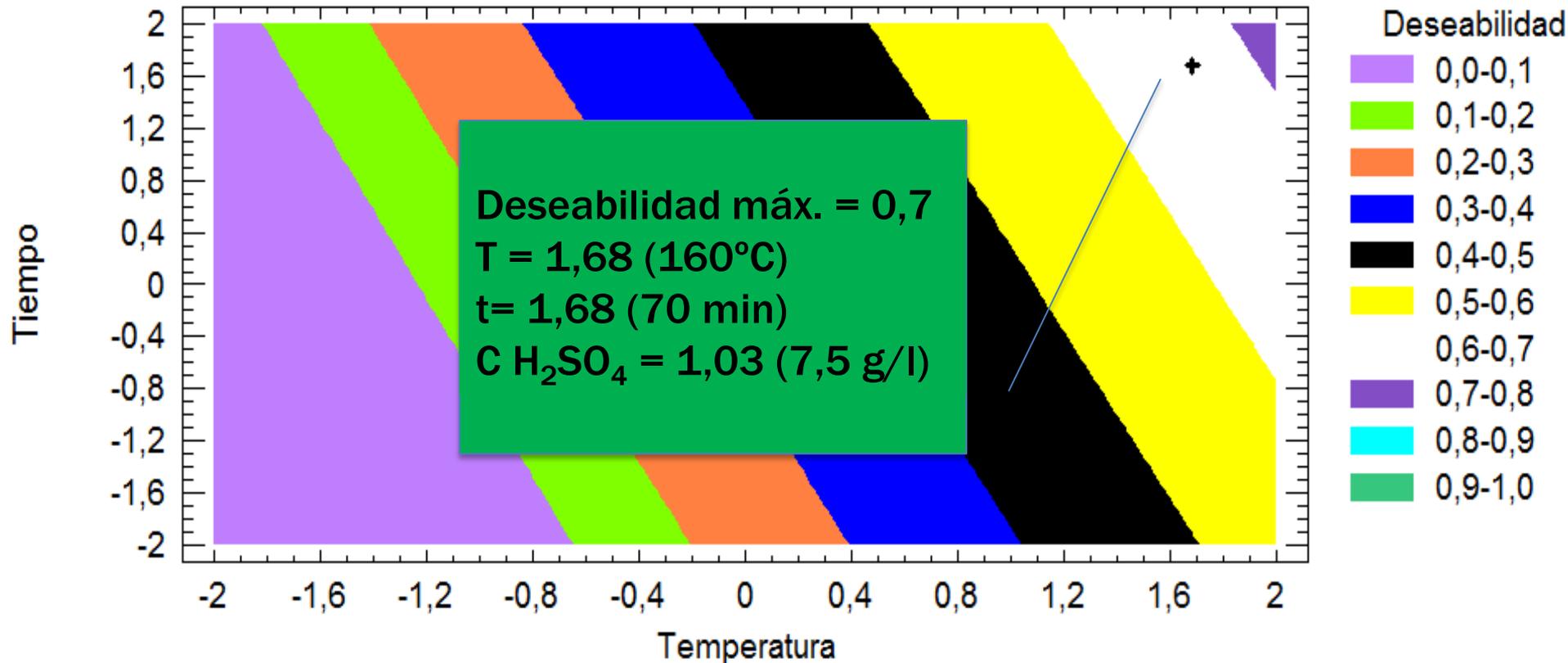
# Ecuaciones de regresión para los azúcares totales extraídos del tratamiento ácido del aserrín pretratado con álcali

Azúcar	Ecuación	R <sup>2</sup>
<b>Glucosa</b>	$0,79 + 0,71 * T + 0,24 * t + 0,39 * C + 0,23 * T^2 + 0,15 * T * t + 0,24 * T * C$	98,5
<b>Xilosa</b>	$3,05 + 0,92 * T + 0,28 * t + 0,6 * C - 0,23 * T * C - 0,24 * t * C - 0,25 * C^2$	92,8
<b>Galactosa</b>	$1,18 + 0,40 * T + 0,14 * t + 0,33 * C$	74,3
<b>Manosa</b>	$1,96 + 1,65 * T + 0,48 * t + 0,81 * C + 0,29 * T^2$	94,9

T =temperatura, t =tiempo y C= concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (todos como variables codificadas).

# Contorno de la superficie para la maximización de azúcares hemicelulósicos

Contornos de la Superficie de Respuesta Estimada
   
 Concentracion=0,0



# CONCLUSIONES

- ✓ En la etapa alcalina se logró extraer la mayor parte de los ácidos resínicos y grasos sin afectar significativamente los demás componentes de la madera.
- ✓ La temperatura es el factor que tiene mayor influencia en la extracción de azúcares
- ✓ Glucosa: se acelera a valores mayores de temperatura, donde a su vez la influencia del tiempo y la concentración se hacen más importantes

- ✓ **Manosa:** es afectada por la temperatura, el tiempo y la concentración, y a niveles mayores de temperatura se acelera.
- ✓ **Galactosa:** se incrementa cuando aumentan los niveles de temperatura, tiempo y concentración de ácido.
- ✓ **Xilosa:** tiene un máximo a una concentración de ácido a partir de la cual disminuye debido a que se degrada a furfural.
- ✓ **El mayor % de hemicelulosas extraídas para el aserrín tal cual fue 73,1 % y 68,5% para el aserrín pretratado, ambos en las mismas condiciones (150°C, 30 min, 7,5 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**



9 A 11 DE OUTUBRO DE 2012  
OCTOBER 9 - 11, 2012  
TRANSAMERICA EXPO CENTER  
SÃO PAULO - BRASIL

Realização  
Arranged By



Correalização  
Co-sponsor



# AGRADECIMIENTOS

- **Universidad Nacional de Misiones (UNaM)**
- **Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)**
- **Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo**



9 A 11 DE OUTUBRO DE 2012  
OCTOBER 9 - 11, 2012  
TRANSAMERICA EXPO CENTER  
SÃO PAULO - BRASIL



Correalização  
Co-sponsor



# GRACIAS POR SU ATENCION