

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EN EL PROCESO ORGANOSOLV PARA LA DELIGNIFICACIÓN DE ASERRÍN DE PINO

Pergassere G.B., García S.V., Dorado, M.L. y Camusso C.C.
Facultad de Ciencias Agropecuarias-U.N.C.-C.C. 509-5000 Córdoba. Tel. 0351-4334105
Fax. 4334116. e-mail: betyergassere@yahoo.com.ar

Resumen

El fraccionamiento organosolv permite la separación de la biomasa lignocelulósica en sus componentes: hemicelulosa, celulosa y un sólido de bajo peso molecular, lignina. Se investigó el efecto del tiempo de reacción (1,2,3 hs), temperatura (80,120,160 °C) y concentración de ácido sulfúrico (2,6,10 %). Se utilizaron reactores de vidrio tipo batch. Se estableció el porcentaje de lignina residual a partir de las Normas TAPPI :T236 cm-85 y la concentración de fenoles, por espectrofotometría UV y por la reacción de Folin-Ciocalteu. Los azúcares reductores se determinaron por el Método de Lane - Eynon y los sólidos recuperados por gravimetría. La lignina residual se calculó mediante el método AOAC. Se graficaron los resultados experimentales utilizando el método de superficies de respuesta, concluyendo que durante el fraccionamiento organosolv se obtiene una pulpa con contenido bajo de lignina luego de tiempos medios de reacción, favorecidos por alta temperatura y concentraciones medias de catalizador.

Palabras clave: Biomasa; Lignina; Fraccionamiento; Proceso Organosolv;

1. Introducción

Durante el proceso de elaboración de la madera se genera una cantidad de residuos superior al 30%. Entre estos, de aserrín: 5-8% y de corteza: 10-14%.

El aserrín de pino esta conformado por: lignina 27,5%, celulosa 37,7%, hemicelulosa 11.6% y extractables 10.8%. La celulosa es el componente principal de la pared de la célula vegetal. La molécula es una larga y recta cadena formada por varios miles de unidades de Glucosa enlazadas extremo con extremo. Las hemicelulosas están formadas por un grupo muy diverso de polímeros de bajo peso molecular, principalmente Xilosas y Manosas. La lignina es un polímero aromático formado en las plantas por un proceso de polimerización de precursores monoméricos del alcohol cinamílico.

El aserrín tiene poco valor comercial y tradicionalmente ha constituido un problema en lo que se refiere a su disposición final desde un enfoque ambientalista, sin embargo representa una abundante y fácilmente obtenible fuente de biomasa renovable. Su utilización como fuente de carbohidratos para la producción de glucosa y etanol, y como fuente de energía metabólica en alimentos para rumiantes, ha sido severamente desperdiciada por la baja eficiencia con la que los microorganismos y las enzimas son capaces de convertir la porción de polisacáricos del residuo en azúcares monoméricos.

La baja eficiencia de conversión para materiales lignocelulósicos es debida al componente lignina de la pared celular, la cual previene la degradación de la celulosa principalmente

actuando como una barrera física ya sea entre la enzima celulasa o los agentes químicos, y el sustrato.

Objetivo

Demostrar que el material lignocelulósico que constituye el aserrín de pino se puede delignificar mediante procesos químicos y en consecuencia, luego transformar las grandes moléculas de polisacáridos en oligo o monosacáridos.

2. Marco teórico relativo a los residuos lignocelulósicos

La delignificación, esto es el proceso de degradación y remoción de la lignina de los materiales lignocelulósicos, es el proceso básico en la producción de material fibroso, (pulpa) a partir de la madera.

La degradación química (Camusso, 2007) o bioquímica (Tavares y col, 2004) produce compuestos de bajo peso molecular y en bajo rendimiento. Otros métodos que se han desarrollado requieren un gran aporte de energía. (Run Cang Sun y col.2000). Durante este proceso, la madera tratada con alcohol a temperaturas relativamente altas (150/200°C) permite remover la hemicelulosa y la lignina, dejando prácticamente pura una pasta de celulosa. La hemicelulosa es soluble en una fase acuosa, y la lignina en una fase orgánica, por lo que el fraccionamiento de la madera en estos tres componentes básicos, sería un método para utilizar madera como fuente de alimento y fuente de energía. El proceso es conocido como "organosolv pulping".

3. Materiales y Métodos

3.1. Material

Aserrín de pinos recolectado en aserraderos de la provincia de Córdoba (en Córdoba se cultivan las siguientes variedades: *P.elliottii*, *P.taeda*, *P.radiata* y *P.patula*, siendo las dos primeras el 83% del total.) (Dorado, 2001).

El material fue tratado con una mezcla de tolueno-etanol (2:1 v/v) en un equipo soxhlet durante 6 horas. La muestra libre de ceras y otros extractivos se secó en estufa. El material quedó listo para usar.

Los reactores utilizados fueron tipo batch, de vidrio, contenidos en tubos de acero lo que permite trabajar a presiones mayores que la ambiente y temperaturas de hasta 200 °C.

3.2. Metodología

Se trabajó con tubos de vidrio, con cantidades pesadas de aserrín en cada uno de ellos. El material lignocelulósico se suspende en una mezcla etanol/ agua 50% con el agregado de ácido sulfúrico a las concentraciones indicadas, según el diseño experimental. Los tubos se cerraron a la llama y se introdujeron en reactores de acero, que luego se rellenaron con arena. Se calentaron en estufa a diferentes temperaturas y tiempos. Finalizada la reacción, el contenido de cada tubo fue suspendido en agua y filtrado. El sólido fue secado en estufa, y el filtrado fue neutralizado previa a la determinación de azúcares reductores.

3.3.Análisis

Determinación de los sólidos recuperados por gravimetría.

Determinación de azúcares reductores y de lignina por el método de Lane-Eynon y de digestión ácida respectivamente (W. Horwitz- Methods of Analysis of the AOAC, 1985).

Determinación de la concentración de fenoles, por espectrofotometría UV o por la reacción de Folin-Ciocalteu frente a una curva construida con concentraciones definidas de Fenol o de Ácido Gálico respectivamente (Singleton, y col. 1999).

Determinación de lignina (número Kappa - Normas TAPPI :T236 cm-85).

3.4. Diseño experimental

Ya que la delignificación es una reacción heterogénea compleja, se utilizó un diseño factorial 2^3 , siendo las variables independientes: temperatura, tiempo y concentración de ácido sulfúrico; y las variables dependientes: concentración de azúcares reductores, fenoles, lignina residual y sólidos recuperados

4. Resultados y discusión

Los rangos de las variables del proceso fueron: temperatura (80,120,160 °C), concentración de ácido (2,6,10 %p/p) y tiempo (1,2,3 horas). Los mayores porcentajes de azúcares reductores se obtuvieron a temperaturas, concentraciones y tiempos medios (120 °C, 6%, 2 horas) (Figuras 1 y 2). Los resultados se graficaron utilizando el Método de Superficies de Respuesta. (Montgomery,1991). Los porcentajes de recuperación de sólidos (pulpa) oscilaron entre el 40 y 88% (Figuras 3 y 4). Se observó una correlación inversa entre sólidos recuperados y aparición de fenoles en el líquido de lavado (Figuras 5 y 6). Los valores de lignina medidos en la pulpa fueron bajos luego de tiempos cortos de reacción, favorecidos por altas temperaturas y concentraciones medias de catalizador (Figuras 7 y 8).

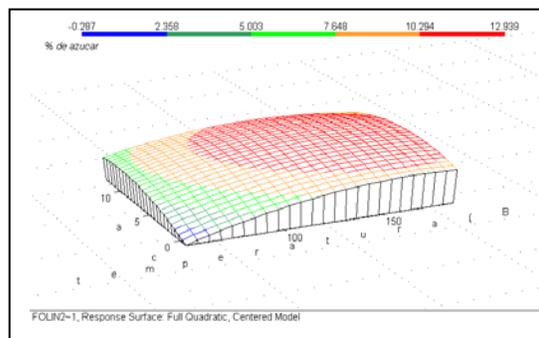


FIGURA 1. % Azúcar vs Temperatura / Concentración

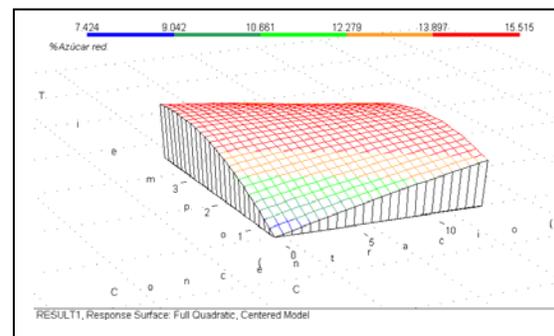


FIGURA 2. % Azúcar vs Tiempo / Concentración

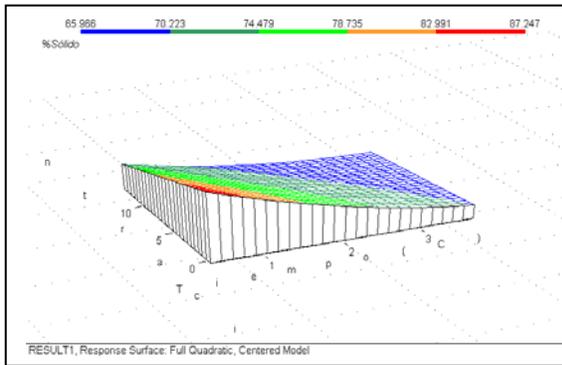


FIGURA 3. % Sólido vs Temperatura / Tiempo

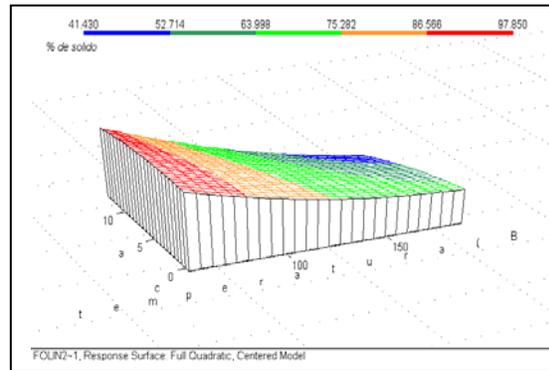


FIGURA 4. % Sólido vs Temperatura / Concentración

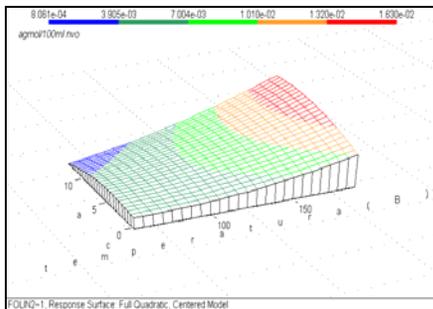


FIGURA 5. Fenol vs Temperatura / Concentración

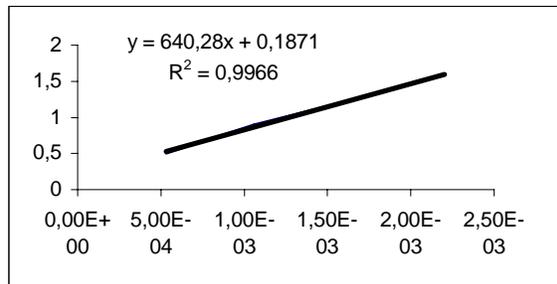


FIGURA 6. Curva patrón de ácido Gálico

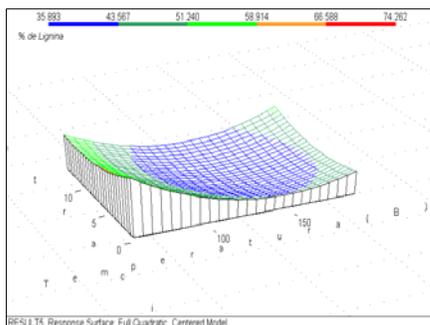


FIGURA 7. % Lignina vs Temperatura / Concentración

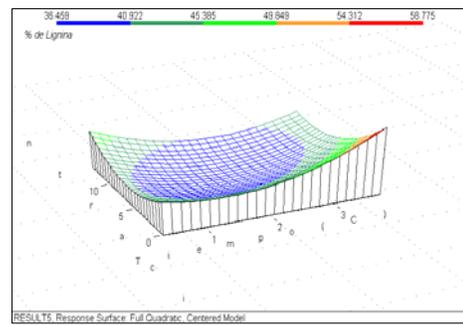


FIGURA 8. % Lignina vs Tiempo / Concentración

5. Conclusiones

A altas temperaturas y largos tiempos de reacción, la disolución de la lignina es alta lo cual conduce a una mejor liberación de la fibra (celulosa), sin embargo, estas condiciones extremas de reacción no son deseables ya que los otros componentes de la madera, como la celulosa o la hemicelulosa también se disuelven.

Las mejores condiciones de reacción corresponderían a las emergentes de una situación de compromiso entre las variables del proceso, donde la disolución de la lignina sea importante y la hidrólisis de hemicelulosa y celulosa sea moderada.

6. Bibliografía

- Camusso, C. and M. Dorado (2007) Carbohydrate behaviour of *Pinus elliottii* in acid/alkaline medium of variable composition during hydrolysis- Industrial Crops and Products- enviado para su publicación.
- Dorado, M., (2001). Comportamiento silvicultural de *Pinus elliottii* (Engelm) en el Valle de Calamuchita. Tesis de Maestría , Universidad Nacional de Córdoba.
- Horwitz, W.(1985). Methods of Analysis of AOAC.
- Singleton V. ; R. Orthofer and R. Lamuela Raventos, (1999) Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. Methods Enzymol, 299:152-178.
- Montgomery, D.C., (1991) Diseño y Análisis de Experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica.
- Sun R. C.; J.M. Fang and J. Tomkinson, (2000) Delignification of Rice Straw using Hydrogen Peroxide. Industrial Crops and Products 12 , 71/83.
- Sun R. C.; J. Tomkinson, Shi Qing Wang and Dei Zhu, (2000) Characterization of lignins from wheat straw by alkaline peroxide treatment. Polymer Degradation and Stability 67,101/109.
- Sun R. C.; X.F. Sun, P. Fowler and J. Tomkinson, (2002). European Polymer Journal 38, 1399-1407.
- Tavares, A; J. Gamelas, A. Gaspar, D. Ertugin and A. Xavier, (2004). A novel approach for the oxidative catalysis employing polyoxometallate- laccase system: application to the oxygen bleaching of kraft pulp- Catalysis Comm. 5, 485/9.