



## TRANSFORMACIÓN DE UNA FÁBRICA DE PASTA CELULÓSICA EN UNA BIORREFINERÍA: CARACTERIZACIÓN, FRACCIONAMIENTO Y VÍAS DE VALORIZACIÓN DEL LICOR GASTADO

Llano Astuy, Tamara<sup>1</sup>; Rueda Ruiz, Cristina<sup>2</sup>; Coz Fernández, Alberto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Green Engineering Research group (www.geruc.es), E.T.S. Ingenieros Industriales y de Telecomunicación, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros s/n. 39005, España. llanot@unican.es

<sup>2</sup> Green Engineering Research group. Universidad de Cantabria. crr.1985@gmail.com

<sup>3</sup> Green Engineering Research group. Universidad de Cantabria. coza@unican.es

### Resumen

Los residuos procedentes de biomasa lignocelulósica son un recurso natural renovable, muy abundante y de bajo coste. Además, están formados por un alto contenido en hidratos de carbono, procedentes de la celulosa y la hemicelulosa y compuestos por hexosas (C6) y pentosas (C5), que pueden ser biológicamente procesados en alcoholes, polímeros u otros componentes de alto valor añadido, mediante procesos de biorrefinería.

Dentro de este tipo de residuos, se encuentran los residuos del sector de la pasta de papel y celulosa. En este sentido y con el objetivo de aprovechar los azúcares y productos de degradación de un residuo industrial, se ha llevado a cabo la caracterización, separación o fraccionamiento mediante hidrólisis ácida y detoxificación del residuo mayoritario de una fábrica de celulosa *dissolving* al sulfito ácido. En una segunda fase, se estudiaron sus opciones de valorización para, finalmente, plantear tres posibles modelos de transformación de la fábrica de pasta celulósica en una biorrefinería forestal. Se han planteado tres modelos de biorrefinería para el aprovechamiento de: (1)-las dos fracciones mayoritarias del residuo (lignosulfonatos y azúcares); (2)-tres fracciones (lignosulfonatos, fenólicos y azúcares); (3)-cuatro fracciones (lignosulfonatos, fenólicos, ácido acético y azúcares). Los tres modelos planteados purifican la corriente de azúcares para permitir una efectiva fermentación a través de bacterias o levaduras.

**Palabras clave:** *azúcares, biorrefinería, hidrólisis, detoxificación, fermentación.*

### 1. Introducción

Resulta cada vez más necesaria la investigación en la producción de polímeros biodegradables, biocomposites y biocombustibles a partir de biomasa forestal y ser capaces de reducir el consumo de fuentes de energía primaria en el sector del transporte. El concepto de biorrefinería forestal o lignocelulósica surge precisamente de la necesidad de buscar nuevas alternativas a los productos derivados del petróleo.

Por otro lado, a causa de la crisis del algodón en China y de la gran acogida de fibras de celulosa regenerada de altas prestaciones, la demanda mundial de pasta *dissolving* se ha disparado en la última década hasta alcanzar valores de 7,3Mt en 2016 (RISI, 2016). Actualmente se producen láminas de celulosa para envasado de alimentos, fibras de nano-celulosa para aumentar la resistencia de papel reciclado, y fundamentalmente fibras de rayón (popularmente conocidas como viscosa) para uso en la industria textil, productos de higiene femenina o celofán (Liu, Shi, Cheng y He, 2016).

Bajo estas premisas, el objetivo principal de este trabajo es el estudio de posibilidades de transformación de una fábrica de pasta celulósica en una biorrefinería forestal para el uso integral de la madera de *Eucalyptus globulus*. La madera está constituida principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. En este caso, la celulosa se utiliza en la obtención de pasta *dissolving*; pero la lignina y la hemicelulosa pueden tener otras opciones de valorización. Para ello resulta necesario estudiar la hidrólisis de la hemicelulosa en azúcares, así como el fraccionamiento (detoxificación) del resto de compuestos que a su vez interfieren en procesos fermentativos de dichos azúcares. Estudios previos de una planta de pasta *dissolving* al sulfito ácido (Llano et al., 2015) ponen de manifiesto la importancia de llevar a cabo dicha transformación mediante un balance de materia a la madera de entrada y a la pasta de celulosa. Llano et al. (2015) determinó que el 87,2 % de la hemicelulosa y un 98.5 % de lignina de la madera de *Eucalyptus glóbulus* estaba disuelta en el licor gastado de cocción. El licor gastado de cocción, constituye una fuente muy rica en azúcares y otros compuestos de alto valor añadido, convertibles a su vez en un sinfín de subproductos capaces de sustituir los productos derivados del petróleo. En vista de los resultados obtenidos por Llano et al. (2015), este trabajo se plantea en dos etapas: (1)-la caracterización, hidrólisis ácida y detoxificación de licor gastado; (2)-la propuesta de diferentes configuraciones de biorrefinería lignocelulósica, para la transformación de la fábrica de pasta celulósica mediante el aprovechamiento integral de la madera.

## 2. Metodología

### 2.1 Caracterización del licor gastado

Para la caracterización del licor gastado se midieron: azúcares, ácidos alifáticos y furanos procedentes de la celulosa y hemicelulosa mediante análisis HPLC-IR (Llano et al., 2013); lignosulfonatos y grupos hidroxilo (UNE EN 16109) procedentes de la lignina; y análisis de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  por Absorción Atómica de Llama y  $\text{SO}_2$  libre, total y combinado (TAPPI T604 om-00) como otros inhibidores del proceso de fermentación de los azúcares.

### 2.2 Hidrólisis ácida del licor gastado

Se llevó a cabo un diseño factorial de experimentos tomando como variables independientes: temperatura, ratio ácido-licor, concentración de ácido y tiempo. En total, se llevaron a cabo  $2^4+3$  experimentos para cada tipo de hidrólisis: concentrada y diluida.

- Hidrólisis concentrada: 20, 30, 40 °C;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=$  60, 72, 84 % (w/w); ratio  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{licor}$  0,1; 0,55; 1 (v/v); 60, 150, 240 min.
- Hidrólisis diluida: 80, 120, 160 °C;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=$  0,5; 5; 9,5 % (w/w); ratio  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{licor}$  0,1; 5; 9,5 (v/v); 60, 150, 240 min.

### 2.3 Detoxificación del licor gastado

Basado en un estudio del estado del arte (Coz et al., 2016), se seleccionaron las siguientes técnicas físico-químicas de fraccionamiento/detoxificación del licor gastado: resinas de intercambio iónico, adsorción, *overliming* y extracción con disolventes orgánicos. Teniendo en cuenta la revisión bibliográfica y el compromiso entre eliminación de inhibidores y pérdida de azúcares, las condiciones estudiadas fueron las siguientes, todas ellas hasta equilibrio:

- *Overliming*: 2.5 M  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 30°C; pH de 10; 60 minutos.
- Adsorción con Carbono Activo: 30 °C; pH de 5,5; 1:5 g CA /mL licor; 20 minutos.
- Adsorción con Negro de Humo: 50 °C; pH de 5,5; 1:5g NH/mL licor; 20 minutos.

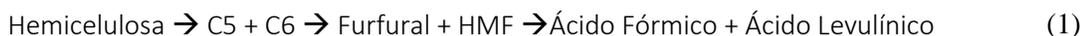
- Resina Aniónica: 20 °C; 1,5 mL licor/g RA; pH de 3,6 (sin ajuste); 120 minutos.
- Resina Catiónica: 20 °C; 6 mL licor/g RS; pH de 3,6 (sin ajuste); 60 minutos.
- Extracción L-L: dietiléter; 20 °C; 1:3 mL licor/mL disolvente; pH de 3,6 (sin ajuste); 30 minutos.

### 3. Resultados

#### 3.1 Caracterización, hidrólisis y detoxificación del licor gastado

Los experimentos de hidrólisis y detoxificación se hicieron sobre el licor gastado a la salida de una etapa de evaporadores. Para ello, la primera etapa ha sido la caracterización de este licor gastado. En base seca, la suma de azúcares fermentables ( $422 \pm 31,0$  g/L) y lignosulfonatos ( $214 \pm 20,1$  g/L) constituye un 82 % del contenido seco total del licor gastado. Los compuestos minoritarios son, en orden descendente: calcio (1,9 %), compuestos fenólicos (1,9 %), magnesio (1,3 %), ácido acético (1.02 %), celobiosa (0,68 %), SO<sub>2</sub> (0,29 %), sodio (0,27 %), potasio (0,14 %), hierro (0,045 %), metanol (0,022 %), furfural (0,019 %), hidroximetilfurfural (0,016 %) y ácido levulínico (0,014 %).

Como segunda etapa, y con el objetivo de saber si parte de la celulosa y hemicelulosa de la madera estaba en el licor aún sin hidrolizar, se formuló un diseño de experimentos de hidrólisis diluida y concentrada. La hidrólisis diluida, típicamente a altas temperaturas (80-200 °C) y bajas concentraciones de ácido (0,5-8 % w/w) se utiliza principalmente para romper las cadenas de hemicelulosa. En cambio, la hidrólisis concentrada a bajas temperaturas (20-50°C) y altas concentraciones de ácido (60-84 %) ataca preferentemente a las cadenas cristalinas de celulosa (Llano et al., 2012). Teniendo en cuenta las reacciones (1), (2) y (3), con los experimentos de hidrólisis ácida se buscaba el desplazamiento de los polisacáridos (hemicelulosa y celulosa) hacia la derecha, para producir más azúcares disueltos pero sin llegar a formar productos de degradación, dado que son inhibidores de procesos fermentativos.



Rueda et al. (2015), demostró que las cinéticas de formación de compuestos de degradación (HMF, furfural, fórmico o levulínico) y la reacción de acetilación son más lentas que la cinética de formación de azúcares. Por todo ello, era plausible plantearse una hidrólisis ácida sobre el licor gastado de cocción donde parte de la hemicelulosa y la celulosa pudiera seguir formando monosacáridos (C5 y C6).

Los resultados experimentales obtenidos de hidrólisis concentrada, enfocados hacia la hidrólisis de celulosa en glucosa (C6) se muestran en la Figura 1. También se observa la hidrólisis de xilosa (C5) en los experimentos de hidrólisis diluida. En ninguno de los casos se produjo un aumento significativo de la concentración de azúcares por lo que se puede eliminar la etapa de hidrólisis ácida externa del modelo de biorrefinería. En alguno de los casos estudiados, incluso aumentó la concentración de inhibidores totales.

Tras evaluar que no había una fracción significativa de celulosa o hemicelulosa sin hidrolizar en el licor gastado, la siguiente etapa a estudiar era la detoxificación o separación de los azúcares disueltos del resto de componentes del licor. De esta manera, se cumplía un doble objetivo: (1)-dejar una corriente de azúcares los más purificada posible (2)-segregar, recuperar y valorizar el resto de componentes. En la Tabla 1 se indican los porcentajes óptimos de separación, teniendo en cuenta una pérdida moderada de azúcares.

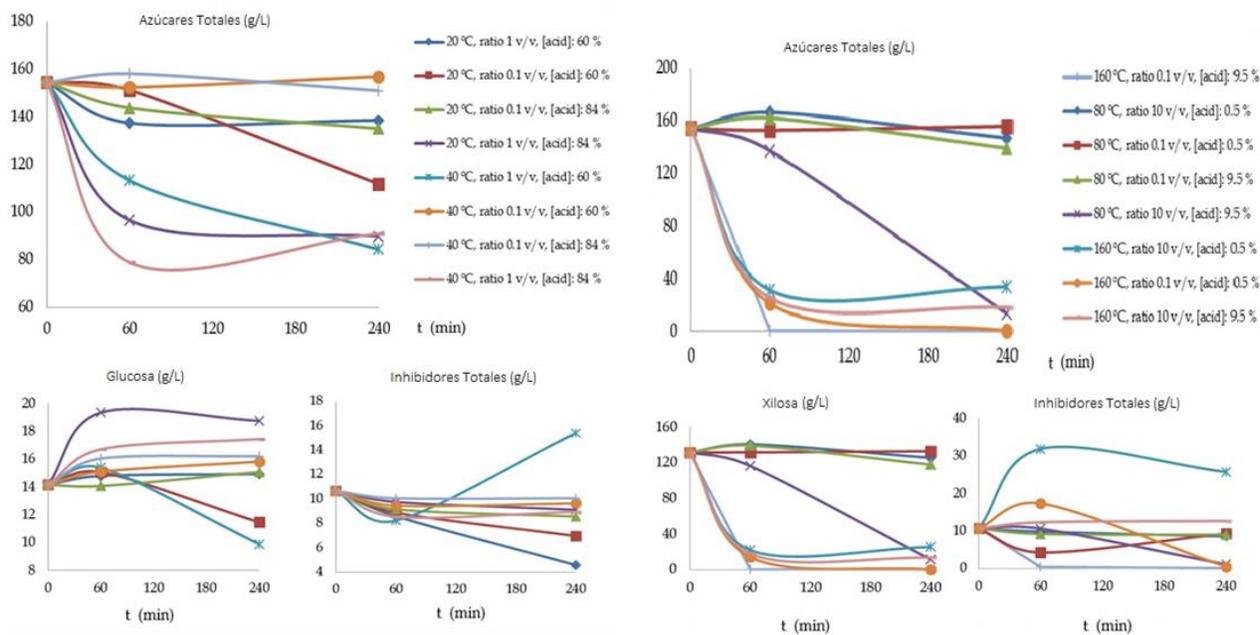


Figura 1. Diseño factorial de experimentos de hidrólisis concentrada (a); diluida (b)

Tabla 1. Resultados óptimos de detoxificación en el equilibrio

Técnica \ % de eliminación	Met	LS	OH	HAc	Fu	Az
Resina Aniónica 1,5 mL/g	65,0	96,2	98,1	61.3	100	63,3
Resina Aniónica 6 mL/g	44,3	62,1	54,8	25.2	100	15,8
Resina Catiónica 1,3 mL/g	97,9	50,5	53,7	59.9	100	60,9
Negro de humo 50°C, 1:5	-	76,2	66,7	42.7	100	42,6
Carbono activo 30 °C, 1:5 g/mL	-	54,3	61,1	74.5	100	56,1
Overliming 30 °C, pH 10	-	45,9	39,6	31.3	50.1	11,2
Extracción L-L Dietiléter	-	-	50,1	73,6	73,4	1,31

\*Met, LS, OH, HAc, Fu y Az son respectivamente: Metanol, fenólicos, ácido acético, furfural y azúcares

Atendiendo a los resultados de la Tabla 1, se puede concluir que la resina aniónica es la técnica que más ataca a LS y fenólicos de bajo peso molecular, los cuales inhiben la fermentación bacteriana del licor gastado. En cambio, cuando se utilizan levaduras para fermentar los azúcares presentes en el licor gastado dando lugar a xilitol, etanol, u otros compuestos, un ajuste de pH (neutralización u *overliming*) seguido de una eliminación de ácido acético (adsorción con carbono activo o extracción líquido-líquido) sería suficiente. En el caso de una posible recuperación de los compuestos fenólicos, la utilización de extracción líquido-líquido es una opción muy satisfactoria. Rueda et al. (2016), calculó la viabilidad tecno-económica de las resinas aniónicas para la producción de xilitol y etanol a partir del licor gastado. Comparando las resinas con membranas de ultrafiltración y *overliming*, Rueda et al. (2016) seleccionó las resinas como la técnica más factible.

### 3.2 Modelos de biorrefinería de la fábrica de pasta de celulosa *dissolving*

La última etapa fue la propuesta de opciones de biorrefinería. Para ello, se dividieron las opciones en función de la valorización de los componentes mayoritarios de la madera y, teniendo en cuenta los resultados previamente obtenidos, se plantearon tres modelos (Figura 2) para un aprovechamiento integral del licor gastado. La complejidad técnica y económica de los modelos aumenta a medida que se quieren recuperar más fracciones del proceso.

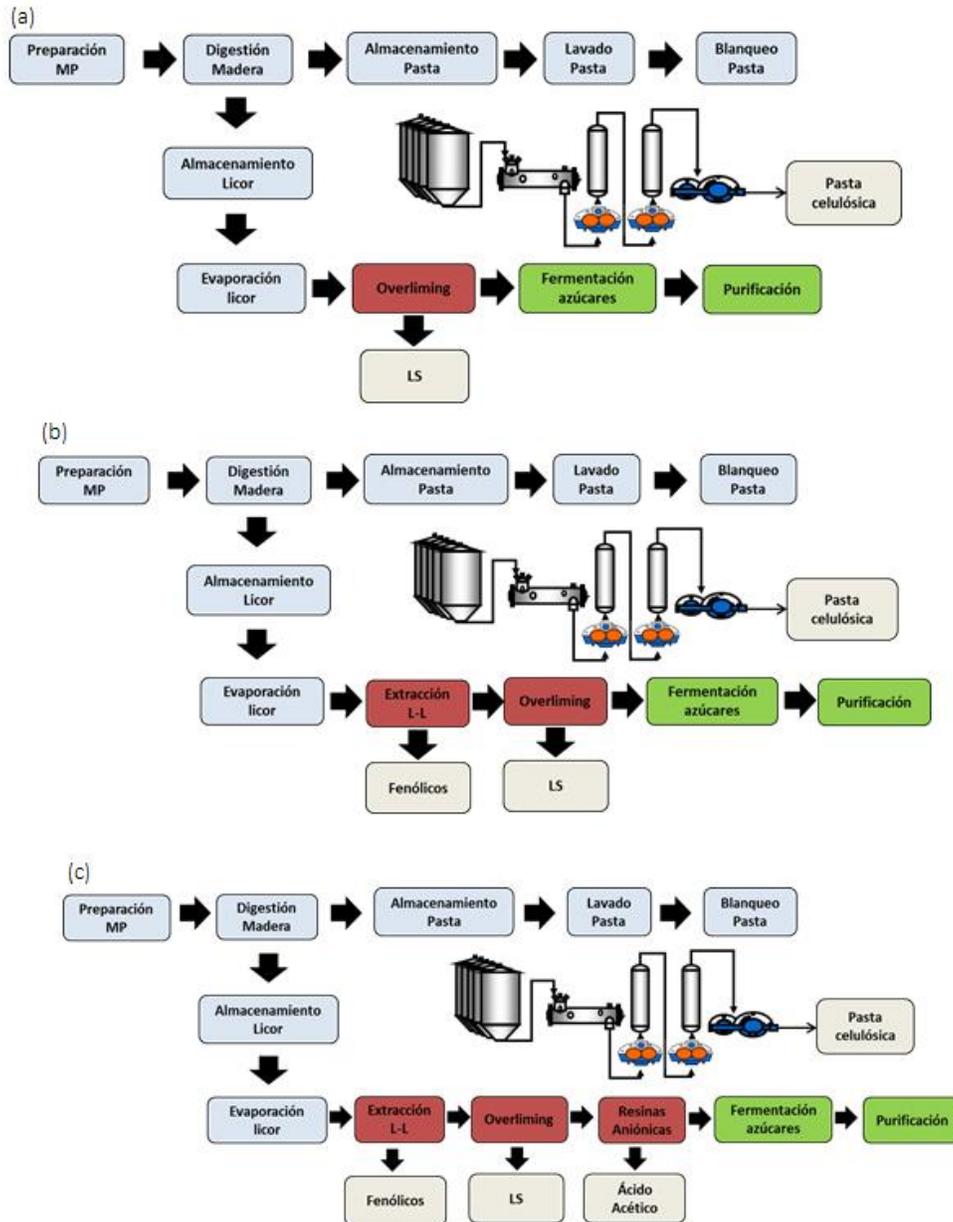


Figura 2. Modelos de biorrefinería planteados: (a) recuperación de dos fracciones; (b) recuperación de tres fracciones; (c) recuperación de cuatro fracciones

Dependiendo del nivel de exigencia requerido (calidad del sustrato) en la etapa de fermentación posterior, el grado de separación de los azúcares respecto al resto de componentes varía. La opción más rentable con menor inversión sería la representada en la Figura 2a, donde con una sencilla neutralización se separan los lignosulfonatos (corriente mayoritaria) del resto de componentes. Una solución intermedia (Figura 2b) pasa

por recuperar los compuestos fenólicos de bajo peso molecular a partir de una etapa de extracción con disolventes orgánicos, para después continuar con la etapa de overliming que precipite los lignosulfonatos. De esta manera con dos etapas de detoxificación conseguimos recuperar tres fracciones diferentes del licor gastado (fenólicos, lignosulfonatos y azúcares). La Figura 2c incorpora una tercera etapa de detoxificación, resinas de intercambio aniónico para la recuperación de cuatro fracciones (fenólicos, lignosulfonatos, azúcares y acético) que constituyen el 85,6 % del contenido seco del residuo lignocelulósico.

Como trabajo futuro se plantea el estudio de estas opciones de valorización mediante simulación y optimización. Como trabajo previo a dicho estudio, se ha realizado una comparación de la obtención de diferentes opciones de biorrefinería por fermentación de los azúcares, siendo el xilitol la opción más económicamente viable (Rueda et al., 2015).

#### 4. Conclusiones

Se ha estudiado la caracterización, hidrólisis ácida y detoxificación del licor gastado para plantear la transformación de una fábrica de pasta *dissolving* a una biorrefinería. Actualmente, se aprovechan los lignosulfonatos del licor gastado (54,9 % en base seca) mientras que los azúcares se desechan (27,8 %). En una segunda fase se estudiaron procesos de detoxificación del licor para separar como mínimo los lignosulfonatos de los azúcares, dejando estos últimos lo más puros posibles para una posterior etapa de fermentación. Finalmente, se generaron tres modelos para recuperar: (1)-Lignosulfonatos y azúcares; (2)-Lignosulfonatos, fenólicos y azúcares; (3)-Lignosulfonatos, fenólicos, ácido acético y azúcares.

#### Referencias

- Coz, A., Llano, T., Cifrián, E., Viguri, J., Maican, E., Sixta, H. (2016). Physico-Chemical Alternatives in Lignocellulosic Materials in Relation to the Kind of Component for Fermenting Purposes. *Materials*, 9(7), 574-610.
- Liu, Y., Shi, L., Cheng, D., & He, Z. (2016). Dissolving Pulp Market and Technologies: Chinese Prospective – A Mini Review. *BioResources*, 11(3), 7902-7916.
- Llano, T., Quijorna, N., Portilla, A.I., Andrés, A., Coz, A. (2013). Analysis of sugars, intermediates and inhibitors in sulfite pulping by HPLC/RID”, in Proceedings of the International Forest, Pulp and Paper Conference. XXII TECNICELPA, Tomar, Portugal.
- Llano, T., Rueda, C., Quijorna, N., Blanco, A., Coz, A. (2012). Study of delignification of hardwood chips in a pulping process for sugar production. *Journal of Biotechnology*, 162(4), 422-429.
- Llano, T., Rueda, C., Quijorna, N., Blanco, A., Coz, A. (2015). Evolution of Lignocellulosic Macrocomponents in the Wastewater Streams of a Sulfite Pulp Mill: A Preliminary Biorefining Approach. *Journal of Chemistry NY*. DOI: 10.1155/2015/102534.
- RISI World Dissolving Pulp Monitor (2016). *Outlook for the Global Dissolving Pulp Market 2016*. 1-13.
- Rueda, C., Fernández-Rodríguez, J., Llano, T., Coz, A. (2015). Monosaccharide production in an acid sulfite process: Kinetic modeling. *Carbohydrate Polymers*, 116, 18-25.
- Rueda, C., Marinova, M., Paris, J., Ruiz, G., Coz, A. (2016). Technoeconomic assessment of different biorefinery approaches for a spent sulfite liquor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91(10), 2646-2653.