

OBTENCIÓN DE AZÚCARES A PARTIR DE CELULOSA KRAFT MEDIANTE HIDRÓLISIS CON ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO

SUGAR FROM KRAFT CELLULOSE PRODUCED BY HYDROLYSIS
OF DILUTE SULFURIC ACID

Marcano, Enid¹; Padilla, Adriana² y Calderón, Danie¹.

E. Mail: adrianap@ula.ve

1 Estudiantes de Postgrado en La Maestría de Tecnología de Productos Forestales, Centro de Estudios Forestales y Ambientales de Postgrado, ULA

2 Profesora Titular de La Escuela de Ingeniería Forestal, ULA, Venezuela. Coordinadora del Laboratorio de Bioenergía.

La investigación se inició en febrero 2008 y finalizó en febrero 2010

El trabajo fué recibido por el Comité Editorial en mayo de 2010 y aceptado en julio de 2010

Resumen.

Frente a la controversial discusión sobre las fuentes de materia prima para la producción de biocombustibles, en el Laboratorio de Bioenergía de la Escuela de Ingeniería Forestal en Mérida, Venezuela, se investiga en sistemas lignocelulósicos, evitando el menoscabo en productos agroalimentarios. La celulosa, el homopolímero más abundante del mundo, cuya unidad estructural básica está compuesta por moléculas de anhidro glucosa, es una fuente de materia prima adecuada para la producción de biocombustibles. Los ensayos realizados en esta investigación se versaron en hidrólisis a 100°C de celulosa Kraft de Eucaliptus con H₂SO₄ al 6%, variando el tiempo de hidrólisis y el tamaño de partículas; obteniendo rendimientos máximos de azúcares reductores de 21,87% en pulpa celulósica molida y 17,61% para la desfibrada.

Palabras clave: hidrólisis, H₂SO₄, azúcares, celulosa

Abstract.

Facing the controversial discussion about the sources of raw materials for biofuel production, in the Bioenergy Laboratory of the Forestry School in Merida, Venezuela, we advance a research using lignocellulosic materials for ethanol production, in order to prevent leaks in food agricultural products. Cellulose, the most abundant homopolymer on the world, is composed with glucose anhydrous as basic unit on its structural composition, being as a suitable source for biofuel production. The tests conducted in this research were focused on hydrolysis at 100 °C and 6% of H₂SO₄ on pulp of Eucalyptus Kraft, varying the hydrolysis time and particles size. The maximum yields of reducing sugars derived from cellulose pulp reached 21.87% and 17.61% for both, the minced cellulose pulp and the defibrated

Key Words: hydrolysis, H₂SO₄, sugars, cellulose

INTRODUCCIÓN

A escala planetaria, se ha avanzado en la producción de biocombustibles. Según el Informe del Estado Global de los Renovables en 2007 divulgado en Washington, la producción de biocombustibles para ese año rebasó los 53000 millones L. La producción de etanol en 2007 representó el 4% de los 1300 billones L de gasolina consumidos globalmente (BioDieselSpain, 2008).

La producción de biocombustibles a partir de biomasa ha desencadenado opiniones y criterios divergentes debido, principalmente, a que las formas más económicamente viables son: a) por fermentación de productos agrícolas como la caña de azúcar o la remolacha, que poseen excelentes cualidades bioenergéticas debido a la gran cantidad de azúcares reductores, fermentables sin necesidad de complejos procesos químicos previos o, b) por hidrólisis de almidón para obtener glucosa para fermentar, siendo el almidón un polímero abundante en cereales como el maíz y el trigo, entre otros.

Así, argumentos como el de Nadal (2007), explican que si se destinan dimensiones significativas de tierras para el cultivo agrícola con fines bioenergéticos, los precios de estos productos de popular consumo

alimentario, aumentarían considerablemente y, además, habría menos disponibilidad de tierras fértiles aptas para la producción de alimentos.

Afirmaciones como la anterior contrastan con criterios de uso de subproductos de cosechas agrícolas. Un ejemplo de investigaciones sobre el tema fue expuesto por Fonseca y colaboradores (2006). Estos autores, después del proceso de hidrólisis con H₂SO₄ al 6%, obtuvieron porcentajes de azúcares reductores cercanos al 23% y al 18% en paja de trigo y en paja de maíz respectivamente.

La celulosa es el homopolímero lineal más abundante del mundo y, su unidad estructural básica está compuesta por dos moléculas de anhidro glucosa unidas por un enlace glucosídico β 1-4. Estas características hacen de la celulosa una potencial fuente de materia prima para la producción de biocombustibles sin menoscabo del potencial agroalimentario. Además, la pulpa de celulosa es el material más común utilizado para la fabricación de papel. Según la organización Greenpeace (2006) cerca de 40% de los desechos sólidos puede ser atribuido al papel.

Por las razones expuestas, en la sección de Bioenergía, ubicada en el Laboratorio Nacional de Productos Forestales (LABONAC), de la Escuela de Ingeniería Forestal de la Universidad de Los Andes, hemos incursionado en pruebas de hidrólisis de celulosa para obtener glucosa, como un aporte incipiente hacia el reciclaje de papeles y otros subproductos de la industria maderera para la producción de etanol.

Se usó, en esta investigación, celulosa kraft blanqueada, producida a partir de madera de eucalipto, especialmente adecuada para la producción de papeles tissue de alta calidad. La palabra kraft significa fuerza en alemán y, se denomina proceso kraft, al proceso de obtención de celulosa mediante reactivos alcalinos, particularmente una mezcla de Na₂SO₄ y NaOH. Este proceso es ampliamente usado en la producción de papeles resistentes para embalajes, cartulinas y cartones corrugados, a partir de maderas de pinos, cuyas fibras son más largas que las de especies latifoliadas, como el eucalipto.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó, como materia prima, láminas de pulpa kraft de Eucaliptus sp., proveniente de Brasil, donadas por la Industria Venezolana Endógena de Papel (INVEPAL) a la sección de Pulpa y Papel del LABONAC. Las láminas de pulpa fueron procesadas en dos presentaciones:

- a) Muestra molida: se procedió a secar una lámina de pulpa kraft de eucalipto durante 24 horas en una estufa a 103 °C, para obtener una textura quebradiza apta para ser pulverizada en el molino de mesa con cuchillas de acero. Se determinó el contenido de humedad de la pulpa molida, según norma Tappi T 11m (1991) y se guardó en bolsa plástica cerrada para posteriores ensayos.
- b) Muestra desfibrada: una lámina de pulpa kraft fue rasgada a mano y sometida a hidratación, cubriéndola con abundante agua durante 6 horas. El material remojado se pasó a un disgregador de pulpa (equipo que consta de un aspa giratoria con puntas romas) durante 10 minutos, obteniendo una suspensión homogénea a la que, posteriormente, se le extrajo el exceso de humedad exprimiéndola en una prensa manual. Se desmenuzó manualmente y se pasó nuevamente por un desintegrador. Se dejó secar al aire hasta peso constante y se determinó el contenido de humedad según Tappi T 11m (1991). La muestra se almacenó en una bolsa plástica cerrada para posteriores ensayos.

Se trató, con la misma rutina pero de manera individual, el material molido y el desintegrado. Para la hidrólisis se utilizó ácido sulfúrico (H₂SO₄) a una concentración de 6%, manteniendo el reflujo del ácido a 100°C durante tres tiempos diferentes (4, 6 y 8 horas) y tres repeticiones para cada tiempo de reflujo. Se estableció una relación pulpa:ácido de 1:30. El parámetro escogido para la concentración de ácido se estableció tomando en cuenta los ensayos de hidrólisis ácida en sustratos agroindustriales reportados por Fonseca et al. (2006).

Terminada la hidrólisis, se tomó una alícuota del sobrenadante de cada replicación para elevar el pH utilizando hidróxido de sodio (NaOH) al 20 %, completando la neutralización con carbonato de sodio (Na₂CO₃) 0,0709 N, usando fenolftaleína como indicador. La

cantidad de reactivos utilizados para neutralizar fue considerada en los cálculos de producción final de azúcares, determinados siguiendo el método Somogy para azúcares reductores.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Tabla 1. Estadística descriptiva de la determinación de azúcares en dos tipos de materia prima y tres tiempos de hidrólisis con H₂SO₄ al 6%.

Pulpa molida					Pulpa desfibrada				
tH	nR	μ%	σ	CV%	tH	nR	μ%	σ	CV%
4	3	17,808	0,5508	3,0929	4	3	15,708	0,5712	3,6363
6	3	21,879	0,4048	1,8502	6	3	15,981	0,1218	0,7623
8	3	18,725	0,3447	1,8407	8	3	17,618	0,2656	1,5074

tH: tiempo de hidrólisis en horas; nR: número de replicación; μ%: porcentaje promedio de azúcares reductores; σ: desviación típica; CV%: coeficiente de variación Pearson

Tabla 2. Interpretación de los valores del coeficiente de variación

Ensayos en laboratorio	Interpretación	Pruebas de campo
0 < CV < 10%	Muy bueno	0 < CV < 15%
10 < CV < 15%	Aceptable	15 < CV < 25%
> 15%	Desechar	> 25%

Fuente: http://www.mapa.es/ministerio/pags/biblioteca/revistas/pdf_Agrotec/Agrotec_2000_1_62_67.pdf

La tabla 1 muestra los promedios en % de los azúcares obtenidos por hidrólisis y la tabla 2 es una propuesta de interpretación para valores de coeficiente de variación de Pearson (CV%, indica la relación existente entre la desviación típica de una muestra y su media), extraída de una publicación del autor Emilio Gil (2000), de la Escuela Superior de Agricultura de Barcelona, España. El

mencionado autor califica como muy confiables los promedios de ensayos de laboratorio cuyos promedios presentan coeficientes de variación de Pearson menores o iguales a 10%.

De las tablas 1 y 2 se deduce que los valores promedios son bastante confiables debido a que todos los valores de CV% son menores a 4%, sin embargo, el rendimiento obtenido para cada

Tabla 3. Prueba de Duncan del paquete estadístico SPSS, para diferencia de medias de los porcentajes de azúcares reductores obtenidos de pulpa molida

%de Azúcares

Duncan^{a,b}

Tiempo de Hidrólisis	N	Subset		
		1	2	3
4 horas	3	17,80820		
8 horas	3		18,72500	
6 horas	3			21,87900
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on Type III Sum of Squares

The error term is Mean Square(Error) = ,195.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

b. Alpha = ,05.

preparación de la materia prima no muestra el mismo comportamiento así: a) la pulpa desfibrada presenta un aumento en el rendimiento de azúcar reductor con el aumento del tiempo de hidrólisis; b) en pulpa molida se observó aumento de azúcares reductores para hidrólisis de 6 horas con respecto a la hidrólisis de 4 horas, disminuyendo el rendimiento en la hidrólisis de 8 horas con relación a la de 6 horas.

Tabla 4. Prueba de Duncan del paquete estadístico SPSS, para diferencias de medias de los porcentajes de azúcares reductores obtenidos de pulpa desfibrada

% de Azúcares

Duncan^{a,b}

Tiempo de Hidrólisis	N	Subset	
		1	2
4 horas	3	15,70820	
6 horas	3	15,98067	
8 horas	3		17,61833
Sig.		,402	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on Type III Sum of Squares

The error term is Mean Square(Error) = ,137.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

b. Alpha = ,05.

De las tablas 3 y 4 se infiere: a) diferencia en el rendimiento de azúcares reductores y los tres tiempos de hidrólisis en pulpa molida; b) no existe diferencia entre las cantidades de azúcares producido a partir de pulpa desfibrada con 4 y 6 horas de hidrólisis; c) el rendimiento de azúcar a partir de pulpa desfibrada aumentó con 8 horas de hidrólisis.

CONCLUSIONES

Hidrolizando celulosa a temperatura de 100°C con H₂SO₄ diluido se logró obtener rendimientos de azúcares reductores cercanos a 21%, similares a los producidos a partir de la paja de trigo y superiores a los de paja de maíz reportados por Gil (2000).

La hidrólisis de la pulpa molida arrojó mayores rendimientos de azúcares reductores, en comparación a los de pulpa desfibrada. La explicación podría recaer en el hecho de que la pulpa molida presenta

mayor área de contacto disponible para que ocurra la ruptura en enlaces glucosídicos β 1-4.

Es evidente que el tiempo de hidrólisis fue una variable influyente en la producción de azúcares reductores a partir de celulosa, sin embargo, no se observó el mismo modelo de comportamiento para ambas preparaciones de la materia prima: a) rendimiento ascendente con el aumento en tiempo de hidrólisis para pulpa desfibrada y, b) disminución del rendimiento a 8 horas de hidrólisis con respecto a 4 y 6 horas de hidrólisis para pulpa molida. La razón del evento observado en b) podría atribuirse a que la dificultad de ruptura de los enlaces glucosídicos β 1-4, limitada por temperatura y la dificultad de penetración del reactivo a través de la estructura cristalina de la celulosa, produjo la oxidación de los azúcares provocando la carbonización por deshidratación, produciendo reacciones similares a la siguiente: $C_{12}H_{22}O_{11} + 11 H_2SO_4 \rightarrow 11 (H_2SO_4) H_2O + 12 C$, es decir, sacarosa en ácido sulfúrico produjo ácido hidratado y carbón. Esta reacción no tuvo lugar en el caso a), debido a que la hidrólisis ocurrió de manera más lenta y tal vez no alcanzó su máximo efecto limitante.

La única diferencia estructural entre amilosa (componente del almidón) y celulosa, es el tipo de unión entre las moléculas de glucosa (alfa para el almidón y beta para la celulosa) y, sin embargo, los compuestos tienen propiedades muy diferentes. La celulosa es el material resistente que forma las paredes de las células vegetales, mientras que la amilosa es soluble en agua y es usada por las plantas como sustancia de reserva. Esta diferencia es la que hace que los azúcares simples estén disponibles más fácilmente en cereales como maíz y trigo que en la celulosa.

Asumir que la temperatura de hidrólisis es una variable importante en la producción de azúcares a partir de celulosa tiene validez considerando que, la degradación de los polímeros aumenta con el incremento de la temperatura, que la celulosa es un homopolímero de anhidroglucosa y, que la degradación térmica del polímero de celulosa (Tillman, 1981) se inicia a partir de 325°C. Estas características nos permiten conjeturar que es posible obtener cantidades de azúcares

reductores, mayores a las reportadas en la presente investigación, hidrolizando a temperatura superior a 100°C.

Elevar la temperatura de hidrólisis sobre los 100°C implica una complejidad de consideraciones, de costos y de especificidad de materiales y equipos, por eso, con este estudio pretendemos aportar, al menos, un granito de arena a las actuales investigaciones sobre dendroenergía.

Producir etanol a partir de la celulosa, en lugar usar el almidón, evitaría competir con productos alimentarios. Investigación, políticas de interés público y financiamiento, son algunos factores imperantes para alcanzar éxito en la conversión de subproductos de aserrío, papeles usados y otros desechos celulósicos en biocombustibles, este objetivo ha sido y sigue siendo un reto, por la resistencia de la celulosa a convertirse en azúcares simples.

Bibliografía

BioDieselSpain. (2008). Etanol reemplaza 4% del consumo mundial de gasolina [Documento en línea]. Disponible:

<http://www.biodieselspain.com/2008/03/11/etanol-reemplaza-4-del-consumo-mundial-de-gasolina/> [Consulta: 2009, Enero 12].

Fonseca, E.; Oviedo, A. y Vargas I. (2006). Hidrólisis Ácida de Sustratos Residuales Agroindustriales Colombianos. Umbral Científico. Fundación Universitaria Manuela Beltran. [Revista en línea] Disponible: <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/304/30400802.pdf> [Consulta: 2008, Mayo 11]

Gil, E. (2000). La uniformidad en la distribución del abono. *Agrotécnica*, N° 1, 2000, 62-67

Greenpeace. (2006). El futuro de la producción de celulosa y las técnicas de producción más favorables para el medio ambiente. [Documento en línea]. Disponible:

<http://www.greenpeace.org/argentina/contaminaci-n/el-futuro-de-la-producci-n-de> [Consulta: 2007, Julio 20].

Nadal, A. (2007). Maíz y Etanol: escenarios problemáticos. La Jornada. [Documento en línea]. Disponible:

<http://www.jornada.unam.mx/2007/06/13/index.php?section=opinion&article=028a1eco> [Consulta: 2007, Diciembre 22].

TAPPI (1991). Test and Pulp Paper Internacional. Atlanta – USA

Tillman, D. (1981). Review of Mechanisms Associated with Wood Combustion. Wood Science. Vol.13, N^o 4. pp 117-184