

MARIO ANDRES ECKHOLT RICCI

**UTILIZACIÓN DE LA MADERA DE *P. radiata* PARA PRODUCCIÓN
INTEGRADA DE ETANOL Y PULPA DE CELULOSA KRAFT
BLANQUEDADA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2011**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

E19u
2011
Eckholt Ricci, Mario Andres, 1978-
Utilización de la madera de *P. radiata* para producción
integrada de etanol y pulpa de celulosa kraft blanqueada /
Mario Andres Eckholt Ricci. – Viçosa, MG, 2011.
vi, 86f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 84-86.

1. Polpa de madeira - Branqueamento. 2. Biocombustíveis.
3. *Pinus radiata*. 4. Polpação alcalina por sulfato.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986

MARIO ANDRES ECKHOLT RICCI

**UTILIZACIÓN DE LA MADERA DE *P. radiata* PARA PRODUCCIÓN
INTEGRADA DE ETANOL Y PULPA DE CELULOSA KRAFT
BLANQUEDADA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 18 de julho de 2011

Teresa Cristina Fonseca da Silva

José Lívio Gomide
(Coorientador)

Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

ÍNDICE

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
RESUMEN	iv
1. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. BIORREFINERÍAS	3
2.1.1. Concepto de Biorrefinería	3
2.1.2. Disponibilidad de materias primas para la biorrefinería	6
2.2. Producción de bioetanol	9
2.2.1. Proceso general de producción de etanol de material lignocelulósico	10
2.2.2. Pre-tratamiento o Pre-hidrólisis.	12
2.2.3. Hidrólisis	17
2.2.4. Fermentación	19
2.2.5. Destilación	22
2.3. OBTENCIÓN SIMULTÁNEA DE ETANOL Y PULPA KRAFT	22
3. MATERIALES Y METODOS	37
3.1. MATERIAL	37
3.2. MÉTODOS	37
3.2.1. Descripción etapa de trabajo I	37
3.2.2. Descripción etapa de trabajo II	40
3.2.3. Caracterización de Madera	42
3.2.4. Caracterización de licores obtenidos de hidrólisis	44
3.2.5. Bio-conversión de hemicelulosas a bioetanol	45
3.2.6. Caracterización de pulpa cruda, deslignificada y blanca	46
3.2.7. Caracterización de licor negro y blanco	46
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE MADERA DE PINUS RADIATA.	48
4.2. HIDRÓLISIS DE MADERA PARA EXTRACCIÓN DE HEMICELULOSAS, CARACTERIZACIÓN DE LICORES Y MADERA HIDROLIZADA.	49
4.2.1. Optimización de condiciones de hidrólisis ácida que maximizan la extracción de hemicelulosas.	49
4.2.2. Pérdida de madera durante proceso de hidrólisis y su caracterización.	58

4.3. CONCENTRACIÓN DE LICORES DE HIDRÓLISIS, Y POST HIDRÓLISIS DE ÉSTOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÁCIDO SULFÚRICO.	65
4.4. FERMENTACIÓN DE LICORES	69
4.5. PULPAJE	72
5. CONCLUSIONES	83
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	84

RESUMO

ECKHOLT RICCI, Mario Andrés, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Utilização da madeira de *P. radiata* para produção integrada de etanol e polpa de celulose kraft branqueada.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: José Lívio Gomide e Hélio Garcia Leite.

As fontes de energia fósseis estão se esgotando rapidamente. Estima-se que as fontes de petróleo, de gás natural e de carvão mineral se esgotarão em 50, 65 e 200 anos, respectivamente. Diante dessa realidade, faz-se necessário estudar a viabilidade técnica e econômica de se produzir combustíveis a partir da biomassa. O bioetanol tem sido muito investigado, uma vez que possui muitas vantagens, sendo a principal delas, seu uso como combustível no setor dos transportes. Para produzir etanol, a biomassa pode ser usada total ou parcialmente. Neste estudo foi investigada a utilização parcial da madeira de *Pinus radiata* para produção de bioetanol. Foram extraídas as hemiceluloses da madeira por hidrólise ácida em diferentes condições de temperatura, concentração de ácido, e de tempo, determinando-se, estatisticamente, a melhor combinação dessas variáveis para maximizar a extração de açúcares das hemiceluloses, como monômeros. A partir das concentrações dos açúcares e dos inibidores gerados, foi determinado que a quantidade de etanol que se pode produzir varia entre 20 e 30 L/ton de madeira seca, dependendo das condições de extração selecionadas. A madeira restante foi submetida a um processo de polpação kraft e branqueamento para produzir fibras de celulose, o que exigiu menor fator H durante o cozimento para alcançar um mesmo número kappa e menor consumo de produtos químicos no processo de branqueamento para atingir o mesmo nível de alvura final da polpa. Contudo, as propriedades físico-mecânicas foram afetadas devido à ausência de hemiceluloses, apresentando quedas nas propriedades de índice de tração e de estouro da ordem de 35% e 41%, respectivamente, em relação à polpa derivada de madeira normal de *Pinus radiata* (sem extração de hemiceluloses).

ABSTRACT

ECKHOLT RICCI, Mario Andrés, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Use of *P. radiata* wood for integrated ethanol and bleached kraft pulp production.** Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-advisers: José Lívio Gomide and Hélio Garcia Leite.

Fossil energy sources have begun to run out very quickly. Moreover, researchers have agreed that oil will be consumed in 50 years, natural gas in 65 and coal in 200 years approximately. For this, is currently studying the technical and economic feasibility of producing biofuels from biomass, with the purpose of using it as fuel in the transport sector. In order to produce ethanol, the complete biomass can be utilized or extracting part of it. Hemicelluloses extraction from wood of *Pinus radiata* by diluted acid hydrolysis at different conditions of temperature, acid concentration and time were investigated in this study, determining statistically the best combination of these variables for the maximization of sugars extraction as monomers. As from the sugar concentrations and inhibitors generated, the quantity of possible ethanol to produce varied between 20 and 30 liters per ton of dry wood, depending on the conditions of extraction selected. The remaining wood was submitted to kraft pulping and bleaching process to produce cellulose fibers, which required lesser H factor during the cooking to achieve the same kappa number and a lesser consumption of chemical reagents in the process of bleaching to achieve a same whiteness ISO %. However mechanical properties were affected due to hemicelluloses absence getting registered fallen in 35 % and 41 % index of tension and explosion, respectively, it results in a pulp with less resistance to one that it comes from wood without hemicelluloses extraction.

RESUMEN

ECKHOLT RICCI, Mario Andrés, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julio de 2011. **Utilización de la madera de *P. radiata* para producción integrada de etanol y pulpa de celulosa kraft blanqueada.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Consejeros: José Lívio Gomide y Hélio Garcia Leite.

Las fuentes de energía fósiles han comenzado a agotarse con gran rapidez. Es más, los investigadores en general han acordado que el petróleo se consumirá en 50 años, el gas natural en 65 y el carbón en 200 años aproximadamente. Debido a esto, se estudia actualmente la factibilidad técnica y económica de producir biocombustibles a partir de biomasa. El bioetanol, es una de las posibilidades que más se está investigando, puesto que tiene muchas ventajas; siendo la principal: su uso como combustible en el sector del transporte. Para producir etanol, se puede utilizar la biomasa completa o extraer parte de ella. En este estudio se investigó la extracción de hemicelulosas desde madera de *Pinus radiata* por hidrólisis en ácido diluido a diferentes condiciones de temperatura, concentración de ácido y tiempo, determinando estadísticamente la mejor combinación de estas variables para la maximización de extracción de azúcares como monómeros. A partir de éstas concentraciones y los inhibidores generados se determinó la cantidad de etanol posible de producir el que varió entre 20 – 30 l/ton de madera seca dependiendo de las condiciones de extracción seleccionadas. La madera remanente fue sometida a un proceso de pulpaje kraft y blanqueo para producir fibras de celulosa, la cual requirió menor factor H durante la cocción para lograr un mismo número kappa y un consumo menor de reactivos químicos en el proceso de blanqueo para lograr una misma blancura ISO%. Sin embargo las propiedades fisicomecánicas se ven afectadas debido a la ausencia de hemicelulosas registrándose caídas en el índice de tensión y explosión de 35% y 41%, respectivamente, lo que se traduce en una pulpa con menor resistencia a una que proviene de madera sin extracción de hemicelulosas.

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El bioetanol es un alcohol que puede producirse por fermentación de productos azucarados. Se produce a partir de materiales con biomasa celulósica, abarcando este término toda la materia orgánica de origen vegetal, cultivos y residuos agrícolas, forestales, y otras fuentes de biomasa.

La utilización de estos recursos en la industria de combustibles han surgido como respuesta a la problemática ambiental que enfrenta nuestro planeta y por supuesto al agotamiento de recursos no renovables indispensables como el petróleo. La implementación del bioetanol va a permitir entonces que el mundo siga su ritmo acelerado, pero con beneficios al medioambiente reduciendo los cambios desfavorables en la naturaleza generados por la emisión de gases contaminantes a la atmósfera, entre otros.

Desde la revolución industrial la concentración de dióxido de carbono se ha incrementado significativamente y se espera que siga aumentando con efectos impredecibles para el clima. Debido a esto en muchos países del mundo, se hace cada vez más común el uso de combustibles limpios, a través de los cuales se logra reducir el nocivo impacto de la contaminación por dióxido y monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos no quemados, óxidos de azufre y compuestos orgánicos volátiles.

La contaminación atmosférica ha alcanzado límites peligrosos para la salud humana y el medioambiente, siendo los vehículos motorizados los principales causantes de esta contaminación. Por su parte, la Asociación de Recursos Renovables de Canadá señala que agregar un 10 % de etanol al combustible reduciría hasta en un 45 % las emisiones de monóxido de carbono (CO) y entre 6 y 10 % las de dióxido de carbono (CO₂); asimismo habría una reducción en la formación de ozono.

El uso de bioetanol como fuente de energía renovable puede contribuir a reducir el consumo de combustibles fósiles responsables de la generación de emisiones de gases del efecto invernadero por tanto, se van a producir menos emisiones nocivas para los seres vivos, el agua y el aire.

Los dos principales productores mundiales son Estados Unidos y Brasil, que juntos producen el 70% del total de etanol, seguidos por China, India y Francia.

Incentivos del mercado han provocado el desarrollo de crecientes industrias en países como Tailandia, Filipinas, Guatemala, Colombia y República Dominicana. En Europa, tanto Alemania como España han incrementado considerablemente su producción de etanol.

El objetivo de este trabajo es recopilar la información disponible y lo más actualizada posible, acerca de la situación del bioetanol como combustible, su producción a partir de materiales lignocelulósicos, especialmente de hemicelulosa de maderas blandas y conocer los efectos que puede ocasionar en la pulpa kraft, la extracción de la hemicelulosa antes del proceso de pulpaje.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIORREFINERÍAS

2.1.1. *Concepto de Biorrefinería*

Este término se refiere a la conversión de biomasa en una gran variedad de productos químicos valiosos y en energía, obteniéndose a cambio pocos desperdicios y mínimas emisiones. Así, este proceso permite maximizar o dar mayor valor a un producto, debido a que se puede extraer uno o más de ellos. Estos productos se encuentran presentes en menores cantidades que la materia prima, pero poseen un alto valor en el mercado, por ejemplo, sustancias químicas o combustibles líquidos. También pueden generar calor y electricidad para el proceso productivo dentro de la propia industria, siendo posible comercializar el excedente de energía a terceros (MARINOVA et al., 2009).

Las abundantes cantidades de madera y sus residuos, en lugar de ser quemados directamente para producir calor y electricidad, pueden ser utilizados para producir productos de mayor valor, utilizando la refinería de la "madera". El concepto de biorrefinería está siendo desarrollado dentro de las dos plataformas tecnológicas principales: bioquímica y termoquímica (Fig. 2.1-1).

La plataforma bioquímica puede ser definida como la aplicación de varios procesos como la extracción, separación y conversión bioquímica de los componentes de la biomasa para producir biocombustibles y bioquímicos. Los procesos de azúcar a etanol, valorización de lignina y extracción de los esteroides vegetales son ejemplos de rutas tecnológicas dentro de esta plataforma (MARINOVA et al., 2009).

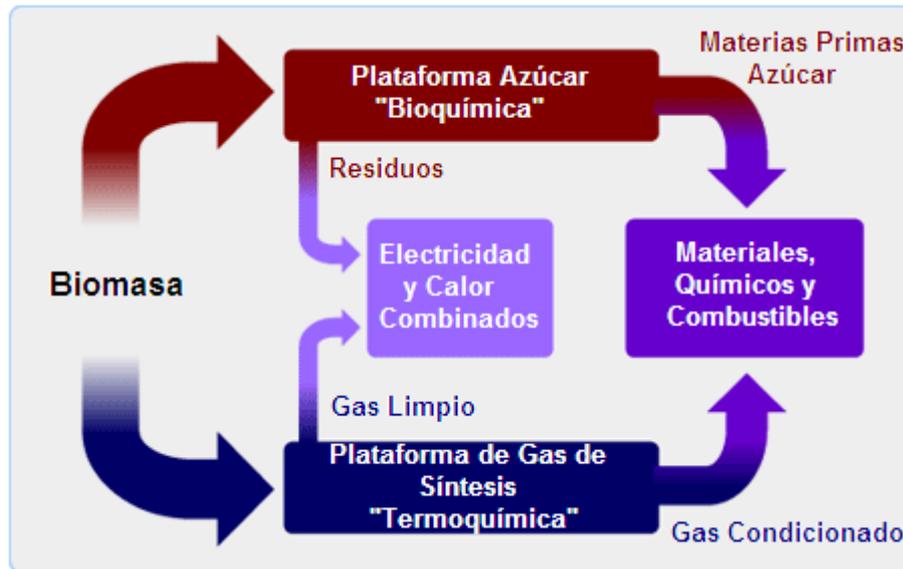


Figura 2.1-1 Concepto de Biorrefinería basada la plataforma bioquímica (azúcar) y plataforma termoquímica (gas de síntesis) (NREL, 2008).

La plataforma termoquímica está compuesta por un conjunto de procesos de tratamiento térmico de la biomasa en que se prevé la producción de gas de síntesis o de bio-oil como una base para su conversión en biocombustibles, además de la bioenergía, y bioquímicos. La gasificación de la biomasa y del licor negro, la pirolisis de la biomasa o licuación, son ejemplos de rutas tecnológicas dentro de esta plataforma (MARINOVA et al., 2009).

Las combinaciones de materias primas, la conversión de procesos y tecnologías, y los productos finales, asociados a alguna de estas plataformas, son virtualmente ilimitadas. Interacciones sinérgicas también pueden maximizar el valor de muchos productos obtenidos a través de una estrategia de medio ambiente (MENDES et al., 2009).

Actualmente el concepto de Biorrefinería se aplica parcialmente en las plantas de celulosa kraft, ya que se producen co-productos como tall oil y metanol y además se genera energía eléctrica a partir de biomasa forestal desechada en el proceso. Sin embargo se podría extender aun más, ya que durante proceso kraft convencional, la mayoría de las hemicelulosas, junto con la mayoría de la lignina, se extraen en la cocción y se envían como parte del licor negro a la caldera recuperadora, donde es quemado para producir vapor (MARINOVA et al., 2009).

Un ejemplo de las oportunidades para hacer bio-productos en distintos puntos del proceso kraft, son las siguientes:

- La hemicelulosa se puede extraer de las astillas de madera antes de la fabricación de pulpa y luego se convierte en etanol, ácidos orgánicos, furfural, polímeros, o productos químicos intermedios.
- La lignina se puede recuperar del licor negro. Su estructura sugiere que podría desempeñar un papel esencial como materia prima química, en particular en la formación de los materiales supramoleculares y productos químicos aromáticos. Una opción inmediata es usar la lignina en la planta de celulosa para la calefacción y la generación de energía.
- Los residuos de la madera pueden ser gasificados y el gas de síntesis resultante puede utilizarse como combustible o convertirse en energía eléctrica (MARINOVA et al., 2009)

La Figura 2.1-2 muestra un ejemplo de la implementación del concepto de las biorrefinerías en una fábrica de pulpa kraft.

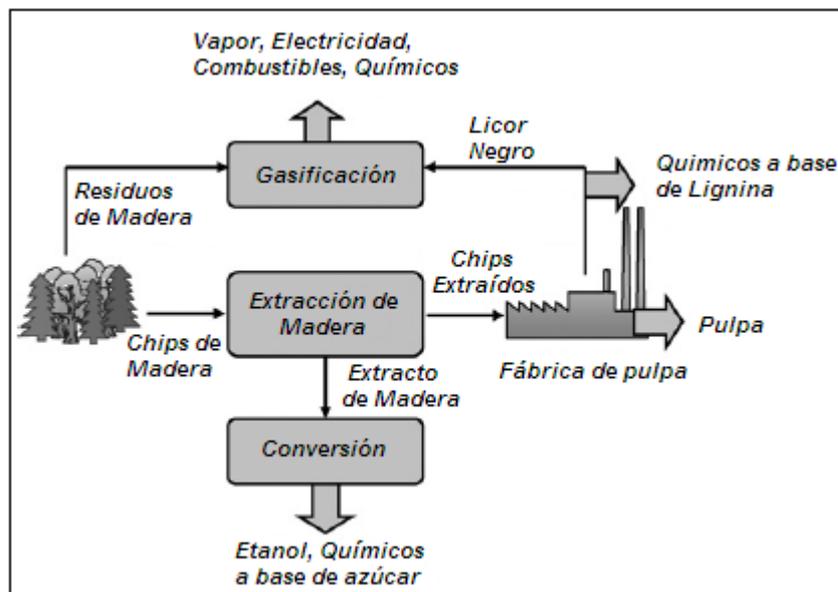


Figura 2.1-2 Representación esquemática de una Biorrefinería Forestal Integrada basada en una fábrica de pulpa kraft (MARINOVA, 2009).

Además, la extracción de hemicelulosa puede tener algunos beneficios para el proceso de fabricación de pulpa, tales como el incremento de la velocidad de deslignificación, aumento del poder calorífico del licor negro (ya que su valor calórico

es aproximadamente la mitad de la lignina), disminución del consumo de álcali, la reducción de carga orgánica e inorgánica en el ciclo de recuperación, resultando en un aumento de la producción de pulpa (MARINOVA et al., 2009).

2.1.2. Disponibilidad de materias primas para la biorrefinería

Las materias primas para la producción de bioetanol son generalmente plantas oleosas, remolacha de azúcar, cereales, residuos orgánicos y tratamiento de biomasa. Los materiales biológicos que tienen una cantidad apreciable de azúcar – o compuestos que puedan convertirse en azúcar, como almidón o celulosa – pueden fermentarse para producir etanol y ser usado en motores a gasolina. Estas materias se clasifican de manera conveniente en tres tipos: (i) las que contienen sacarosa (remolacha de azúcar, sorgo dulce y caña de azúcar), (ii) materiales con almidón (trigo, maíz y cebada) y (iii) biomasa lignocelulósica (madera, paja y pastos). Estas materias primas diferentes se pueden utilizar para la producción de bioetanol y su potencial producción se compara en la Tabla 2.1-1 (BALAT et al., 2008).

Tabla 2.1-1 Diferentes materias primas para la producción de bioetanol y su comparación según el potencial de producción (BALAT, 2008).

	Potencial Producción de Bioetanol (l/t)
Caña de azúcar	70
Remolacha de azúcar	110
Papa dulce	125
Papa	110
Yuca	180
Maíz	360
Arroz	430
Cebada	250
Trigo	340
Sorgo dulce	60
Bagazo y otra biomasa celulósica	2800

La biomasa lignocelulósica, como los residuos agrícolas (rastrajo de maíz y paja de trigo), madera y cultivos energéticos, es un material atractivo para producir bioetanol, puesto que es el recurso reproducible más abundante en la tierra. Este recurso podría producir sobre 442 billones de litros por año de bioetanol (BALAT et

al., 2008). La paja de arroz es uno de los residuos lignocelulósicos más abundantes en el mundo. Anualmente, se producen cerca de 731 millones de toneladas, las cuales están distribuidas en África (20.9 millones de toneladas), Asia (667.6 millones de toneladas), Europa (3.9 millones de toneladas), América (37.2 millones de toneladas) y Oceanía (1.7 millones de toneladas). Esta cantidad de paja de arroz produce potencialmente 205 billones de litros de bioetanol por año, la cual es una gran cantidad teniendo en cuenta que proviene solo de una materia prima de biomasa.

Los cultivos perennes lignocelulósicos están postulando como materia prima porque tienen altos rendimientos, bajos costos, buena sustentabilidad para tierras de poca calidad y bajo impacto ambiental. La Tabla 2.1-2 presenta la composición bioquímica de varias materias primas adecuadas para la producción de etanol. El pino tiene el contenido más alto de azúcares combinados, implicando entonces una gran posibilidad de producción de bioetanol. El contenido de lignina para la mayoría de las materias es alrededor de un 27%, pero los pastos contienen una cantidad significativamente menor y pueden así co-producir menos electricidad.

Tabla 2.1-2 Composición bioquímica de varias materias primas lignocelulósicas adecuadas para la producción de bioetanol (BALAT, 2008).

Materia prima	Madera Dura			Madera Blanda	Pastos
	Algarrobo negro	Álamo híbrido	Eucalipto	Pino	Pasto varilla
Celulosa	41.61	44.7	49.5	44.55	31.98
Glucanos C6	41.61	44.7	49.5	44.55	31.98
Hemicelulosa	17.66	18.55	13.07	21.9	25.19
Xilanos C5	13.86	14.56	10.73	6.3	21.09
Arabinanos C5	0.94	0.82	0.31	1.6	2.84
Galactanos C6	0.93	0.97	0.76	2.56	0.95
Mananos C6	1.92	2.2	1.27	11.43	0.3
Lignina	26.71	26.44	27.71	27.67	18.13
Cenizas	2.15	1.71	1.26	0.32	5.95
Ácidos	4.57	1.48	4.19	2.67	1.21
Extractos	7.31	7.12	4.27	2.88	17.54

La estructura básica de toda la biomasa lignocelulósica está compuesta por tres polímeros básicos: celulosa $(C_6H_{10}O_5)_x$, hemicelulosa como xilanos $(C_5H_8O_4)_m$ y mananos $(C_6H_{10}O_5)_p$ y lignina $[C_9H_{10}O_3 \cdot (OCH_3)_{0.9-1.7}]_n$ en tronco, follaje y corteza.

Las fibras de celulosa dan fuerza y comprenden ~40-50% (en peso) de la madera seca. La celulosa es un homopolímero compuesto de unidades de β -D-glucopiranososa, todas unidas por enlaces 1-4 glucosídicos. Su molécula es lineal (Figura 2.1-3).

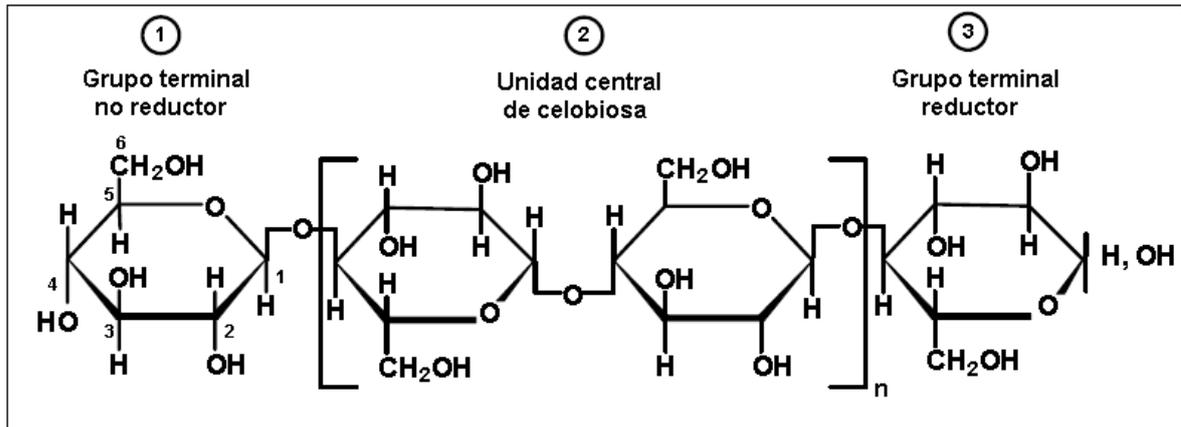


Figura 2.1-3 Estructura de la celulosa

El segundo mayor constituyente de la madera es la hemicelulosa. Generalmente se encuentra una variedad de ellas, cantidades alrededor de 25-35% de la masa de madera seca, 28% en maderas blandas y 35% en maderas duras. La hemicelulosa es una mezcla de varios monosacáridos (Figura 2.1-4) como: glucosa, manosa, galactosa, xilosa, arabinosa, ácido 4-O-metil-glucourónico y residuos de ácido galactourónico. La xilosa es el azúcar pentosa predominante en la mayoría de las maderas duras, mientras que para las maderas blandas es la manosa. La arabinosa también puede contribuir con una cantidad importante de pentosas principalmente en derivados residuos agrícolas y otros cultivos herbáceos, los que están siendo considerados como cultivos energéticos. Mientras que la arabinosa es sólo entre 2-4% del total de pentosas en maderas duras, que representa entre el 10-20% del total de pentosas en muchos cultivos herbáceos y entre 30-40% del total de pentosas en fibras de maíz.

La lignina es una estructura amorfa y ramificada, constituida por polímeros aromáticos mononucleares en las paredes celulares de la biomasa, especialmente en maderas, y son con frecuencia uniones adyacentes a las fibras de celulosa para formar un complejo lignocelulósico. Este complejo y la lignina que se encuentra sola son, a menudo, muy resistente a la conversión mediante microorganismos y muchos agentes químicos. La lignina presente en maderas duras y blandas está en un rango

de 20-40% (en peso, base seca) y entre 10-40% (en peso) en varias especies herbáceas como el bagazo, mazorcas de maíz, cascara de maní y arroz y pajas (BALAT et al., 2008).

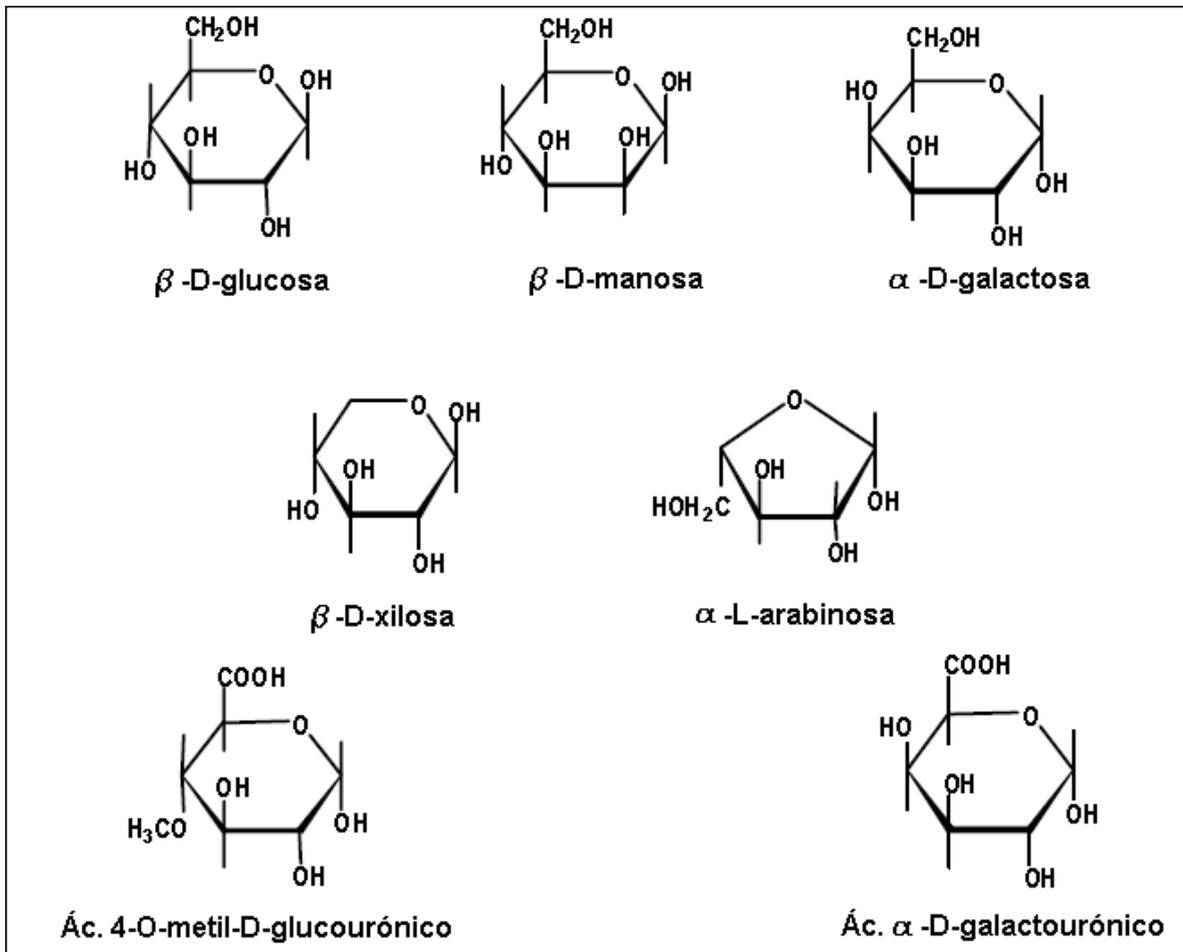


Figura 2.1-4 Principales azúcares componentes de la hemicelulosa.

2.2. PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

El bioetanol (alcohol etílico, alcohol de grano, CH₃-CH₂-OH o ETOH) es un biocombustible líquido que se puede producir a partir de diferentes materias primas y tecnologías de conversión. Es una alternativa de combustible atractiva porque es un recurso renovable y oxigenado, de este modo, reduce las emisiones particuladas en los motores de encendido por compresión. Sin embargo, por ejemplo, la producción de etanol de maíz causa mayor erosión en el suelo que cualquier otro cultivo y utiliza

más fertilizantes con nitrógeno que los demás. Estas dos limitaciones ambientales también se aplican a la producción de azúcar de caña en Brasil (BALAT et al., 2008).

El bioetanol tiene un alto número de octanos, límites más amplios de inflamabilidad, llamas más grandes y más altos calores de vaporización que la gasolina. Estas propiedades permiten una mayor compresión, menores tiempos de quemado y un ágil quemado en el motor, lo cual conduce a ventajas en las eficiencias teóricas sobre la gasolina en un motor de combustión interna. Dentro de las desventajas del bioetanol se incluye su baja densidad energética en comparación con la gasolina (el etanol tiene el 66% de energía que tiene la gasolina), su corrosividad, baja luminosidad de llama, baja presión de vapor y su miscibilidad con agua. Además el bioetanol es un combustible oxigenado que contiene 35% de oxígeno, el cual reduce las emisiones de material particulado y de NO_x que se generan por la combustión (BALAT et al., 2008). Algunas propiedades de combustibles alcohólicos se encuentran en la Tabla 2.2-1.

Tabla 2.2-1 Algunas propiedades de combustibles alcohólicos (BALAT, 2008).

Propiedades de combustibles	Isooctano	Metanol	Etanol
Número cetano	-	5	8
Número octano	100	112	107
T de auto-encendido (K)	530	737	606
Calor latente de vaporización (MJ/Kg)	0.26	1.18	0.91
Valor calorífico inferior (MJ/Kg)	44.4	19.9	26.7

2.2.1. *Proceso general de producción de etanol de material lignocelulósico*

El bioetanol se produce por la fermentación de los azúcares contenidos en la materia orgánica de las plantas. En este proceso se obtiene el alcohol hidratado, con un contenido aproximado del 5% de agua, que tras ser deshidratado se puede utilizar como combustible. La Figura 2.2-1 muestra, de forma esquemática, el proceso completo de obtención del etanol a partir de material lignocelulósico. Durante la preparación de materias primas, éstas son lavadas para remover polvo o cualquier otra impureza. Luego es trozada ó molida para aumentar el área de contacto con químicos ó enzimas usados en los pasos siguientes y así facilitar su penetración en la estructura interna.

En el proceso de pre-tratamiento, llamado también primera etapa de hidrólisis ó pre-hidrólisis, la hemicelulosa es hidrolizada en azúcares básicas, xilosa, manosa, arabinosa y galactosa. Una pequeña cantidad de celulosa es también hidrolizada a glucosa durante el pre-tratamiento. La mezcla obtenida es separada en líquido y sólido (lignina y celulosa no hidrolizada). El líquido es filtrado y enviado a la etapa de fermentación para la producción de etanol. Los sólidos son enviados a una segunda etapa de hidrólisis, denominada sacarificación o simplemente hidrólisis. Los sólidos son enviados a una segunda etapa de hidrólisis, denominada sacarificación o simplemente hidrólisis.

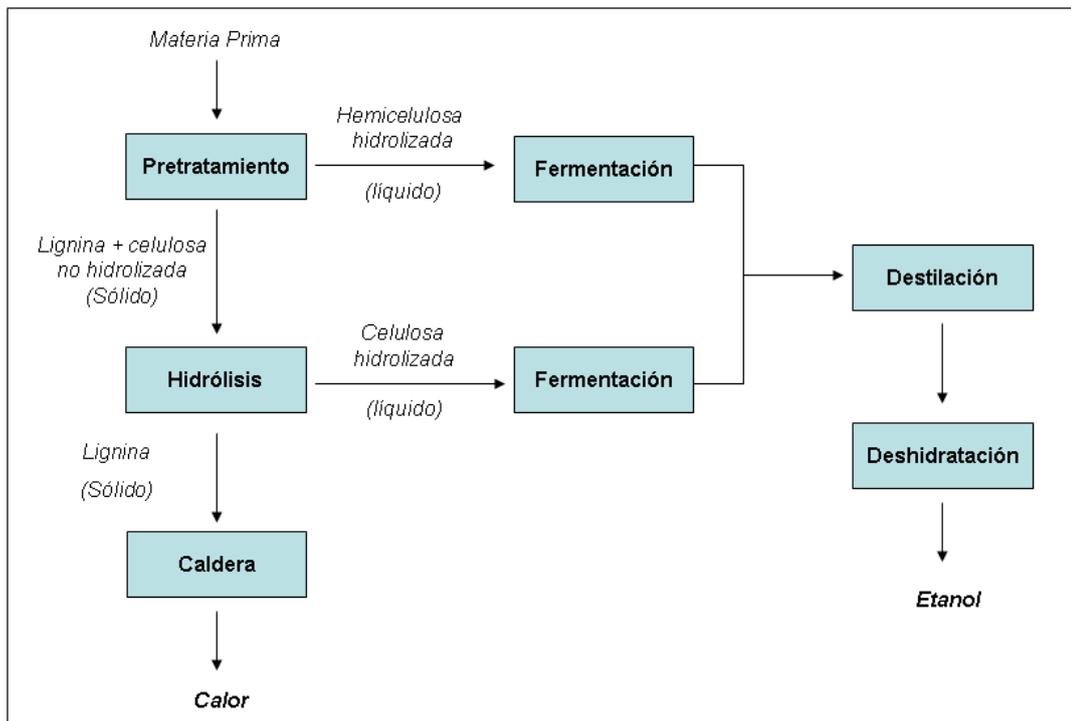


Figura 2.2-1 Proceso de producción de etanol mediante hidrólisis.

Después de este proceso, la celulosa es convertida en glucosa, nuevamente la mezcla obtenida es separada en líquido y sólido (lignina). Luego de la filtración, el líquido se envía a la columna de fermentación para producir etanol y la lignina es alimentada en una caldera para producir calor.

Para la fermentación, son necesarios diferentes tipos de microorganismos para poder convertir los azúcares, obtenidos de la celulosa y hemicelulosa en etanol. Una vez terminada la fermentación, la mezcla de etanol y agua es destilada para separar ambos componentes. El etanol producido también es deshidratado para producir etanol con grado de combustible (cantidad de agua menor al 1%), usualmente en columnas de destilación.

Actualmente, existen muchas versiones de tecnologías para realizar la hidrólisis. Cada versión se distingue dependiendo del tipo de insumos usados para romper la hemicelulosa y la celulosa en azúcares.

2.2.2. *Pre-tratamiento o Pre-hidrólisis.*

Para mejorar el rendimiento del proceso hay muchas opciones de pre-tratamiento que están siendo investigadas. La Tabla 2.2-2 resume los tipos de tecnologías de proceso de pre-tratamiento, mientras que la Tabla 2.2-3 muestra una comparación de varias opciones de pre-tratamiento para remover lignina e hidrolizar hemicelulosa.

Tabla 2.2-2 Tecnologías de proceso de pre-tratamiento (SOETAERT, 2009).

Tipo	Sin Catálisis	Hidrólisis Ácida	Catalizada por bases	Otros
Proceso Tecnológico	Explosión de Vapor	Nítrico	AFEX	Solvente orgánico
	Agua Caliente	Dióxido de Sulfuro	Amoníaco	Oxidación húmeda
	Agua Caliente – pH neutro	Sulfúrico Diluído	Cal	Combinación
		Carbónico		Enzimática/Microbiana

El proceso de pre-tratamiento sin catálisis, vapor sólo o agua caliente, es usado en la hidrólisis de hemicelulosa a azúcares.

La hidrólisis ácida (con ácido sulfúrico, nítrico, fosfórico y carbónico) tiene mejores resultados en la velocidad de hidrólisis de hemicelulosas en azúcares que los pre-tratamientos sin catálisis (explosión de vapor o agua caliente) (SOTAERT et al., 2009).

El proceso catalizado por bases (amoníaco, cal, hidróxido de sodio) solubiliza la lignina significativamente, pero tiene poco efecto sobre la hemicelulosa (SOTAERT et al., 2009).

Los otros procesos de pre-tratamiento son: oxidación húmeda (agua, oxígeno, ácido o alcalino suave, temperatura y presión elevadas) combina varios de los procesos de la Tabla 2.2-2 para disolver hemicelulosa y lignina de manera simultánea. Los disolventes orgánicos, alias Organosolv (metanol, acetona, etc.), se

usan para solubilizar la lignina. Si se agrega un ácido diluido, también se eliminará la hemicelulosa. El proceso enzimático/microbiano reduce las reacciones colaterales, aumentando el rendimiento y reduciendo los compuestos que pueden inhibir los procesos posteriores (BALAT et al., 2008).

Tabla 2.2-3 Comparación de varias opciones de pre-tratamiento (remoción de lignina e hidrólisis de hemicelulosa, xilosas) (BALAT, 2008).

Pre-tratamiento	Químicos	T/P	Tiempo de reacción (min)	Producción de xilosa (%)	Efecto enzimático posterior	Costos	Disponibilidad
Ácido diluido	Ácido	> 433 K	2-10	75-90	< 85	+	Ahora
Alcalino	Base			60-75	55	++	Ahora
Explosión de vapor	-	433-533 K	2	45-65	90	-	2-5 años
Explosión de vapor catalizada	Ácido	433-493 K			88 (2 pasos)	-	2-5 años
AFEX	Amoniaco	363 K	30		50-90 (2 pasos)		
Explosión con CO ₂	CO ₂	56.2 bar			75 (2 pasos)		

El pre-tratamiento de materias primas ha sido reconocido como un proceso necesario para eliminar la biomasa recalcitrante, que luego será expuesta a procesos microbianos y enzimáticos durante la producción de bioetanol. Un pre-tratamiento representativo incluye pasos físicos y químicos. El paso físico se refiere a la reducción del tamaño de la biomasa para aumentar la superficie accesible, por ejemplo para una enzima. Por otro lado, el químico utiliza productos químicos para eliminar o modificar los componentes químicos claves que interfieren en la sacarificación de celulosa, hemicelulosa y lignina, principalmente.

Los tratamientos previos reportados en la literatura están, en su mayoría, enfocados en la parte química. Los físicos, es decir, reducción del tamaño de la biomasa, han sido ignorados. Por ejemplo, los materiales con tamaño reducido fueron usados en pre-tratamientos químicos, pero no se informa como se llevaron a cabo.

Los procesos para pre-tratar materias primas que la mayoría de los investigadores incluyen son: ácido diluido, la explosión de vapor y organosolv. Una reducción de tamaño mecánica es necesaria para realizar el tratamiento con ácido diluido, mientras que para la explosión de vapor y organosolv, el rompimiento de las fibras ocurre in situ en el proceso termo-químico.

2.2.2.1. Pre-tratamiento ácido

En este método se agrega usualmente ácido sulfúrico diluido a la materia prima para hidrolizar la hemicelulosa (0.5-1.5%, temperatura superior a 160°C), pero pueden usarse otros compuestos como se indicó en la Tabla 2.2-2. Algunas veces, también se utiliza concentrado para tratarla. El ácido debe ser removido o neutralizado antes de la fermentación. Generalmente se usa cal para neutralizar el medio y por lo tanto se produce yeso como subproducto de la reacción. Recientemente, el ácido nítrico ha mostrado resultados positivos en términos de mejores rendimiento y solubilidad de la lignina (DWIVEDI et al., 2009).

El ácido diluido es el más usado para tratar las materias primas, por lo mismo, es uno de los más estudiados para tratar la biomasa agrícola. La aplicación de esta técnica puede lograr cierto nivel de éxito para conversiones satisfactorias de celulosa con algunas especies de madera dura. Sin embargo, los datos para biomasa leñosa son escasos (DWIVEDI et al., 2009).

El pre-tratamiento con ácido diluido de madera de álamo, realizado por la *Cámara Argentina de Fruticultores Integrados (CAFI)* y el *US National Renewable Energy Laboratory (NREL)*, dio una producción de azúcar total de 82.8% con una carga de celulasa de 15 FPU/g celulosa. El método se llevó a cabo a 190°C y 2% de ácido sobre una materia prima de tamaño reducido (menor a 6 mm).

Recientemente, WANG et al. (2009) reportó una conversión de celulosa de 80% de chips de madera de eucalipto. El sustrato fue pre-tratado con ácido sulfúrico diluido de concentración 1.84% a 180°C. El tamaño de la materia prima era entre 6 y 38 mm. y la carga de celulasa fue de 15 FPU/g de sustrato.

Este tratamiento resultó fallido para proporcionar una conversión enzimática de celulosa satisfactoria para especies softwood. La conversión de celulosa fue sólo de 40% cuando los chips de abeto fueron pre-tratados a 180°C con una concentración de ácido de 1.84% (ZHU et al. 2009).

Las altas temperaturas al usar ácido diluido son favorables para la hidrólisis de la celulosa. Hay dos tipos principales de procesos ácidos: alta temperatura (T mayor a 160°C) con proceso de flujo continuo para bajas cargas de sólidos (5-10% en peso); y bajas temperaturas (T menor a 160°C) con proceso batch para altas cargas de sólidos (10-40%) (ZHU et al. 2009).

Aunque el pre-tratamiento con ácido diluido puede mejorar significativamente la hidrólisis de las hemicelulosas, su costo es usualmente mayor que algunos pre-tratamientos físico-químicos, como explosión de vapor o amoníaco.

La pre-hidrólisis realizada por CHIRAT et al. (2009) se realizó bajo concentraciones entre 0.7-3.5% de ácido sulfúrico para distintas condiciones de temperatura y tiempo. El objetivo fue solubilizar al menos el 50% de la hemicelulosa presente en la madera en forma de monómeros: variando el tiempo de hidrólisis y la cantidad de ácido, obtuvo alrededor de 160 Kg de monómeros/t de madera (Figura 2.2-2).

FREDERICK et al. (2008), realizó un pre-tratamiento con ácido diluido a una materia prima proveniente de pino, con una concentración de ácido sulfúrico de 1% y a una temperatura de 135°C, usando una razón de solución ácida/masa de madera de 3.0. El tiempo de tratamiento varió entre 29 y 166 minutos dependiendo de la composición másica de la madera. La Figura 2.2-3, muestra los resultados obtenidos desde un modelo de pre-extracción creado por este autor.

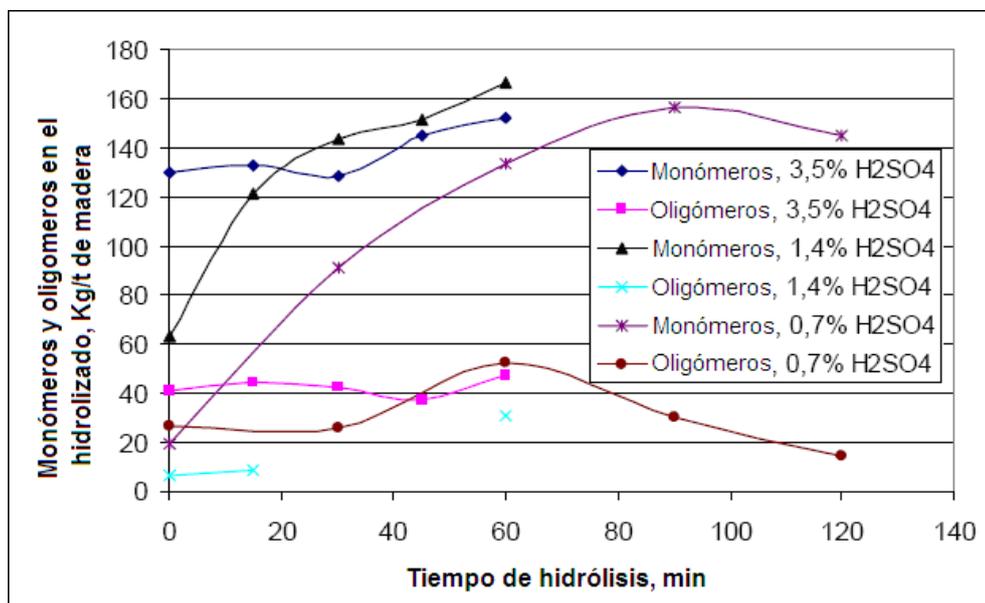


Figura 2.2-2 Formación de monómeros y oligómeros durante la pre-hidrólisis a 160°C con 0.7, 1.4 y 3.5% de H₂SO₄ en softwood. (CHIRAT, 2009).

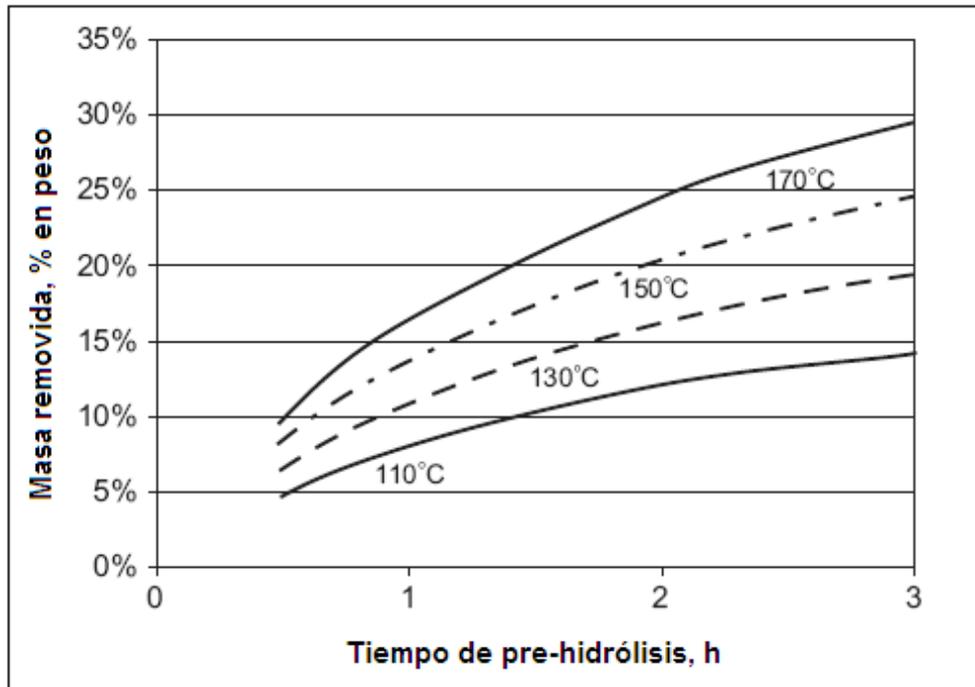


Figura 2.2-3 Porcentaje en peso de masa removida utilizando pre-hidrólisis con ácido diluido (1% H₂SO₄) para distintos tiempos de tratamiento y temperaturas. (FREDERICK, 2008).

Para el caso de la hidrólisis con ácido concentrado, la principal ventaja es que se puede obtener una alta recuperación de los azúcares, dependiendo la materia prima que se utilice. Por ejemplo, la Tabla 2.2-4 muestra la producción de bioetanol usando ácido concentrado sobre tallos de maíz (BALAT et al. 2008).

Tabla 2.2-4 Rendimiento de bioetanol por hidrólisis ácida concentrada de tallos de maíz (BALAT, 2008).

Cantidad de Tallos de maíz (Kg)	1000
Contenido de celulosa (Kg)	430
Conversión de celulosa (% peso seco)	76
Rendimiento de bioetanol estequiométrico (% peso seco)	51
Eficiencia de fermentación de glucosa (% peso seco)	75
Producción de bioetanol de glucosa (Kg)	130
Cantidad de Tallos de maíz (Kg)	1000
Contenido de hemicelulosa (Kg)	290
Conversión de hemicelulosa (% peso seco)	90
Rendimiento de bioetanol estequiométrico (% peso seco)	51
Eficiencia de fermentación de xilosa (% peso seco)	50
Producción de bioetanol de xilosa (Kg)	66
Total de bioetanol producido por 1000 Kg de Tallos de maíz	196 Kg (59 galones = 225.7 litros)

2.2.3. Hidrólisis

Se realiza cuando el objetivo es obtener azúcares provenientes de celulosa y no de hemicelulosa, puesto que es una etapa posterior al pre-tratamiento, donde se trata la lignina y la celulosa que no ha sido aún hidrolizada.

2.2.3.1. Hidrólisis ácida.

La hidrólisis ácida de biomasa lignocelulósica es conocida desde el año 1819. Algunos ejemplos de esto son el proceso Bergius modificado (40% HCl) que operó durante la Segunda Guerra Mundial en Alemania y el proceso más reciente llamado proceso Scholler modificado (0.4% H₂SO₄) en la antigua Unión Soviética, Japón y Brasil. Este tipo de tratamiento, puede ser transformado con muchos tipos de ácidos, incluidos los sulfurosos, sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico, fosfórico, nítrico y fórmico. Estos ácidos pueden usarse de manera concentrada o diluida.

Los procesos que envuelven ácidos concentrados son operados a bajas temperaturas y dan altos rendimientos, por ejemplo, 90% de producción de glucosa (GALBE et al., 2002), pero las grandes cantidades de ácido usadas causan problemas asociados con la corrosión de los equipos y la demanda energética en la recuperación del ácido. Además, cuando se usa ácido sulfúrico la neutralización del proceso produce grandes cantidades de yeso.

La gran ventaja de la hidrólisis con ácido diluido es el bajo consumo de ácido. Sin embargo, son requeridas altas temperaturas para lograr velocidades de conversión de celulosa a glucosa aceptables; y altas temperaturas también incrementan la velocidad de descomposición de los azúcares de hemicelulosa y la corrosión de los equipos. La degradación de estos azúcares también causa inhibición en la etapa siguiente de fermentación. La producción máxima de glucosa es obtenida a alta temperatura y en un corto tiempo de residencia, pero incluso bajo estas condiciones de operación la producción de glucosa está solo entre 50% y 60% del valor teórico (GALBE et al., 2002).

Se ha desarrollado un proceso de dos etapas para disminuir la degradación de azúcares. En la primera etapa de hidrólisis, es relativamente fácil liberar e hidrolizar la hemicelulosa bajo condiciones suaves. Ésta permite que el segundo paso de hidrólisis ácida siga bajo condiciones más fuertes sin degradación de los

azúcares de hemicelulosa a furfural, hidroximetilfurfural y otros productos de degradación. Usando dos etapas en el proceso de hidrólisis con ácido diluido, se tiene rendimientos de recuperación entre 70%-98% de xilosa, galactosa, manosa y arabinosa de softwood. Sin embargo, la producción de glucosa aun está bajo el 50% (GALBE et al., 2002).

The Swedish Ethanol Development Foundation desarrolló un proceso en dos etapas de hidrólisis con ácido diluido de maderas conocido como el proceso CASH. Este proceso está basado en una hidrólisis a temperatura moderada usando un paso de impregnación con dióxido de azufre, seguido de una segunda hidrólisis donde se usa ácido clorhídrico diluido para la impregnación. Este concepto finalizó en 1995; desde entonces el desarrollo se ha enfocado en procesos en dos etapas de hidrólisis con ácido diluido para softwood empleando ácido sulfúrico (DWIVEDI et al., 2009).

La hidrólisis ácida es aplicable sólo cuando las materias primas han sido pre-tratadas usando ácidos diluidos. Ambas opciones, ácido diluido o concentrado, están disponibles para hidrolizar las materias primas. En esta etapa la alta temperatura (cerca de 215°C) y ácido diluido (4%) son usados para convertir celulosa en glucosa. En los procesos con ácido concentrado se tiene rendimientos muy altos (90%), se puede manipular distintas materias primas, es relativamente rápido (10-12 horas en total), pero causa algunas degradaciones de azúcares. Además, el equipo requerido es más costoso comparado con el usado para hidrólisis con ácido diluido (DWIVEDI et al., 2009).

2.2.3.2. Hidrólisis enzimática

Otro método básico para romper la celulosa es la hidrólisis enzimática, donde por la adición de determinadas enzimas se logra romper su estructura. La celulosa es degradada por las celulasas a azúcares, que pueden ser fermentados por levaduras ó bacterias para producir etanol. Existen dos tecnologías desarrolladas: la enzimática y el método de conversión microbiano directo.

La hidrólisis enzimática presenta ventajas frente a la hidrólisis química, como menores costos de equipamiento (debido a que se realiza a presión atmosférica y a una temperatura próxima a la ambiental), mayores rendimientos, existen menos oportunidades de tener compuestos inhibidores en la etapa de fermentación y no necesita utilizar agentes químicos, por lo tanto tiene un menor impacto ambiental.

Sin embargo, es un proceso lento y se obstaculiza con la estructura del sustrato, como el contenido de lignina y hemicelulosa, el área superficial y la cristalinidad de la celulosa. Cuando un pre-tratamiento se realiza bajo condiciones adecuadas, conserva casi toda la celulosa presente en el material original y permite acercarse a los rendimientos teóricos de hidrólisis enzimática (BALAT et al. 2008). La Figura 2.2-4 muestra el rendimiento de la conversión de celulosa a glucosa para diferentes sustratos.

Las celulasas son usualmente usadas en conjunto con varios tipos de enzimas. Como mínimo existen 3 grupos de celulasas relacionadas con el proceso de hidrólisis: (a) endoglucanasa, que ataca las regiones de baja cristalinidad de las fibras de celulosa, creando cadenas libres; (b) exoglucanasa o celobiohidrolasa, la que degrada las moléculas por remoción de unidades de celobiosa de las cadenas libres; y (c) β -glucosidasa, la cual hidroliza la celobiosa para producir glucosa (BALAT et al. 2008).

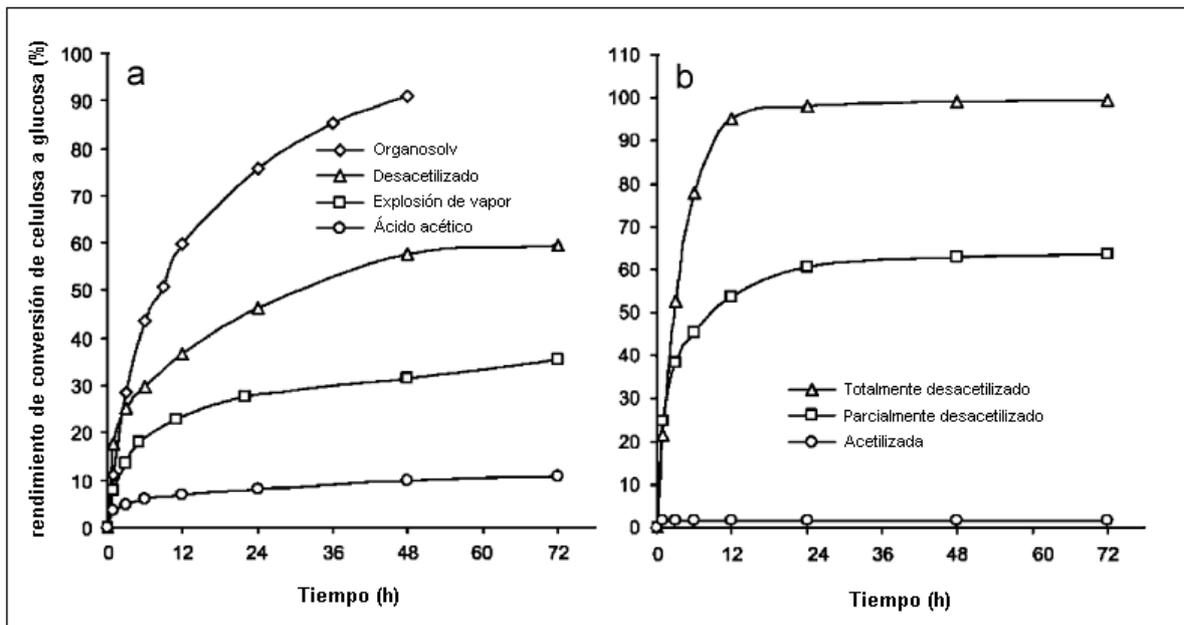


Figura 2.2-4 Hidrólisis enzimática de diferentes sustratos. Las condiciones de la hidrólisis enzimática fueron: carga de celulasa de 20 FPU/g celulosa, carga de β -glucosidasa 40 IU/g celulosa, pH 4.8, 318 K, agitación de 150 rpm (BALAT, 2008).

2.2.4. Fermentación

Las materias lignocelulósicas son a menudo hidrolizadas por distintos pre-tratamientos; los hidrolizados obtenidos son luego usados para la fermentación a

bioetanol por microorganismos como las levaduras. Los hidrolizados lignocelulósicos no sólo contienen glucosa, sino que también varios otros monosacáridos como xilosa, manosa, galactosa, arabinosa y oligosacáridos, por lo tanto se requiere microorganismos capaces de fermentar eficientemente aquellos azúcares para obtener un exitoso proceso de producción de bioetanol. De acuerdo a las reacciones, el rendimiento máximo teórico es 0.51 Kg de bioetanol y 0.49 Kg de dióxido de carbono por Kg de xilosa y glucosa (BALAT, et al., 2008):



Entre los microorganismos que fermentan xilosa están: bacterias, levaduras y hongos filamentosos. Hoy, las bacterias fermentadoras de xilosa incluyen su especie nativa y genéticamente modificada, y muchas tienen características útiles para realizar sacarificación y fermentación de manera simultánea (Tabla 2.2-5).

Tabla 2.2-5 Especies bacterianas nativas y modificadas capaces de fermentar xilosa y otros monosacáridos en bioetanol (BALAT, 2008).

Espece	Características
<i>Clostridium acetobutilicum</i>	Útil en fermentación de xilosa a acetona y butanol; bioetanol se produce en bajas cantidades.
<i>Clostridium thermocellum</i>	Capaz de convertir directamente celulosa en etanol y ácido acético; la concentración de bioetanol es generalmente menor a 5 g/l
<i>Escherichia coli</i>	Cepas nativas fermentan xilosa a una mezcla de bioetanol, ácido succínico y acético, pero carece de tolerancia al etanol; las cepas modificadas genéticamente producen más bioetanol
<i>Klebsiella oxytoca</i>	Cepas nativas fermentan rápidamente xilosa y celobiosa; modificada para fermentar celulosa y producir bioetanol predominantemente
<i>Lactobacillus pentoaceticus</i>	Consume xilosa y arabinosa. De manera más lento lo hace con la glucosa y la celobiosa. Se produce ácido acético junto con láctico en razón 1:1
<i>Lactobacillus casei</i>	Fermenta muy bien lactosa; particularmente útil para la bioconversión de suero de leche
<i>Lactobacillus xylosus</i>	Si los nutrientes se sustituyen usa celobiosa; usa n-glucosa, D-xilosa y L-arabinosa
<i>Lactobacillus pentosus</i>	Fermentación homoláctica. Algunas cepas producen ácido láctico a partir de licores de desechos con sulfito
<i>Lactobacillus plantarum</i>	Consume celobiosa más rápido que glucosa, xilosa o arabinosa. Aparece para depolimerizar pectinas; produce ácido láctico de residuos agrícolas
<i>Zymomonas mobilis</i>	Normalmente fermenta glucosa y fructosa; modificada fermenta xilosa

Durante la fermentación, ambos azúcares, C5 y C6, son transformadas a etanol bajo condiciones anaeróbicas/aeróbicas. Históricamente, la levadura *Saccharomyces cerevisiae* ha sido usada para fermentar azúcares C6, esto es, glucosa. Microbios como *Zymomonas mobilis* se han utilizado con este mismo propósito. La *Escherichia coli* también ha sido desarrollada para fermentar azúcar C5 y C6 (DWIVEDI et al., 2009).

Han resultado exitosas numerosas estrategias de modificación metabólica de *E. coli* para mejorar la producción de succinato. *K. oxytoca* es una bacteria entérica que se encuentra en el papel y la pulpa, así como alrededor de otras fuentes de madera. Los microorganismos son capaces de crecer a pH menores a 5.0 y temperaturas tan altas como 308 K. *K. oxytoca* crece sobre una variedad de azúcares, incluyendo hexosas y pentosas, además de celobiosa y celotriosa. La cultura característica de las cepas nombradas con anterioridad es comparada en la Tabla 2.2-6. (*E. coli*, *K. oxytoca*) tienen más opciones de sustrato que *Z. mobilis* (BALAT et al. 2008).

Tabla 2.2-6 Cultura característica de cepas usadas para la producción de etanol (BALAT, 2008).

Cepa	Arabinosa	Galactosa	Glucosa	Manosa	Xilosa	T (K) ^a	pH ^a
<i>E. coli</i>	+	+	+	+	+	308	6.5
<i>K. oxytoca</i>	+	+	+	+	+	303	5.5
<i>Z. mobilis</i>	+	-	+	-	+	303	5.5

FREDERICK et al. (2008) llevó a cabo una fermentación luego de haber eliminado los inhibidores que se produjeron en la hidrólisis con ácido sulfúrico diluido al tratar madera de Pino Austral. La Tabla 2.2-7 contiene los factores estequiométricos y las eficiencias de conversión que fueron usadas para calcular la cantidad de etanol producido desde el extracto de carbohidratos.

Tabla 2.2-7 Factores estequiométricos (p/p) y eficiencias de conversión de carbohidratos a etanol. (FREDERICK, 2008).

	Factores estequiométricos (g/g)	Eficiencias de conversión (%)
Carbohidratos C5 a pentosas	1.136	-
Carbohidratos C6 a hexosas	1.110	-
Pentosas a etanol	0.511	85
Hexosas a etanol	0.511	92

2.2.5. Destilación

Para casos en que la fermentación produce productos más volátiles que el agua, la tecnología escogida es la recuperación por destilación. El alcohol producido por fermentación contiene una parte significativa de agua, que debe ser eliminada para su uso como combustible. Dado que el etanol tiene un punto de ebullición menor (78,3°C) que el agua (100°C), la mezcla se calienta hasta que el alcohol se evapora y se pueda recuperar por condensación.

El contenido de agua de bioetanol virgen es generalmente mayor a 80%. Se requieren grandes cantidades de energía para concentrar el etanol a 95.6% (mezcla azeotrópica de etanol-agua). La columna separa la mayoría del bioetanol del agua (y sólidos) y produce una corriente de tope rica en etanol y una corriente de fondo rica en agua. En estos flujos el bioetanol de biomasa celulósica tiene una concentración de 5% (en peso) menor que en el bioetanol obtenido de maíz (BALAT et al., 2008).

El primer paso es recuperar el bioetanol en la destilación, donde la mayoría del agua permanece con la parte sólida. El producto (37% de bioetanol) es luego concentrado en una columna de rectificación a una concentración justo por debajo del azeótropo (95%). El producto de fondo restante es alimentado a una columna de agotamiento para remover el agua adicional, y el bioetanol destilado de esta última columna se combina con la alimentación de la columna de rectificación. La recuperación puede llegar a 99.6% para reducir las pérdidas de bioetanol (BALAT et al., 2008).

2.3. OBTENCIÓN SIMULTÁNEA DE ETANOL Y PULPA KRAFT

Aprovechar la hemicelulosa que contiene la madera es una opción cada vez más factible de realizar para poder producir bioetanol y a la vez continuar el proceso de fabricación de pulpa en la industria de la celulosa. La Figura 2.3-1 muestra el proceso resumido que permite la obtención simultánea de etanol y pulpa kraft.

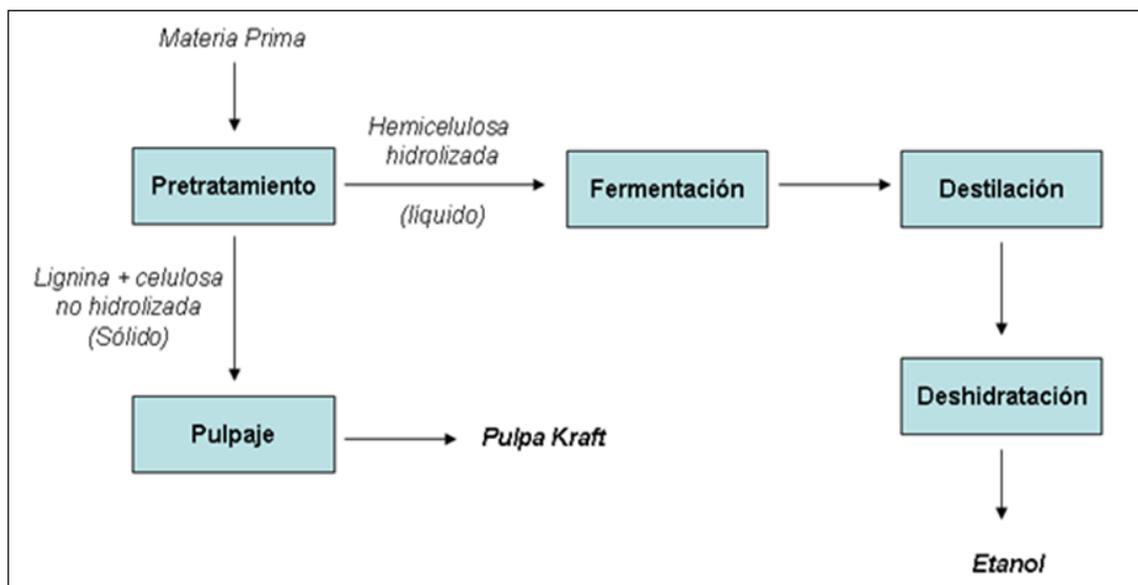


Figura 2.3-1 Proceso simultáneo de obtención de bioetanol y pulpa kraft.

Los chips de madera son sometidos a la extracción de hemicelulosa, utilizando los pre-tratamientos más adecuados, para luego obtener etanol mediante la fermentación de los azúcares de la hemicelulosa hidrolizada. La celulosa y lignina que no son hidrolizados continúan por el proceso de fabricación de pulpa kraft.

Muchos autores han investigado y desarrollado trabajos para este mismo fin. AL-DAJANI et al. (2009), para producir pasta kraft, extrajo la hemicelulosa de álamo, usando como pre-tratamiento hidrólisis ácida y auto-hidrólisis. La composición química de la madera de álamo (*Populus tremuloides*) se muestran en la Tabla 2.3-1.

AL-DAJANI et al. (2009), variando la temperatura para ambos pre-tratamientos, y en el caso de la hidrólisis ácida, trabajó usando ácido sulfúrico diluido, con una concentración de 1% (p/v). La Figura 2.3-2 muestra la cantidad de material disuelto durante la auto-hidrólisis y la hidrólisis ácida. En presencia de H_2SO_4 , alrededor del 3% del material total se disolvió cuando se alcanzó una temperatura de 130°C. Esta cantidad aumentó de manera lineal con el tiempo y la temperatura. Para la auto-hidrólisis, sin embargo, esto no ocurrió hasta que se alcanzó una temperatura de 170°C.

Tabla 2.3-1 Composición química de la madera de álamo (AL-DAJANI, 2009).

Componente	Porcentaje en peso Base seca
Glucanos	44,5 ± 0,4
Xilanos	17,7 ± 0,2
Galactanos	1,3 ± 0,1
Arabinanos	0,5 ± 0,1
Mananos	1,7 ± 0,1
Lignina Klason	21,1 ± 0,3
Lignina soluble	3,0
Extraíbles	2,1
Ceniza	0,5
Ácidos Acéticos y Urónicos*	7,6

* Determinado como la diferencia para completar el 100%

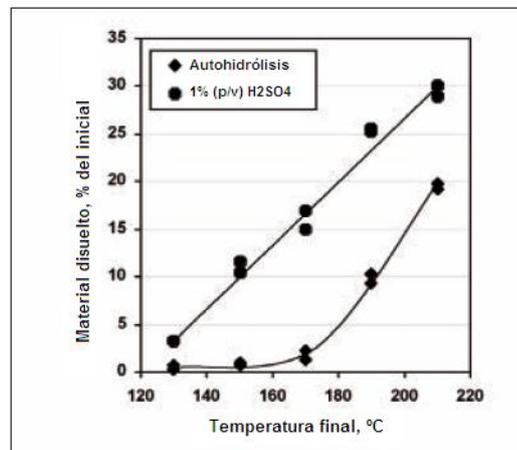


Figura 2.3-2 Cantidad disuelta de chips de álamo durante la auto-hidrólisis y la hidrólisis ácida para diferentes temperaturas máximas (AL-DAJANI, 2009).

En la Figura 2.3-3, el descenso del pH observado a medida que aumentaba la temperatura de la auto-hidrólisis, se debe principalmente a la ruptura de los grupos acetil y a la posterior formación de ácido acético. Para la hidrólisis ácida, no hubo cambios significativos, el pH aumentó, pero muy levemente.

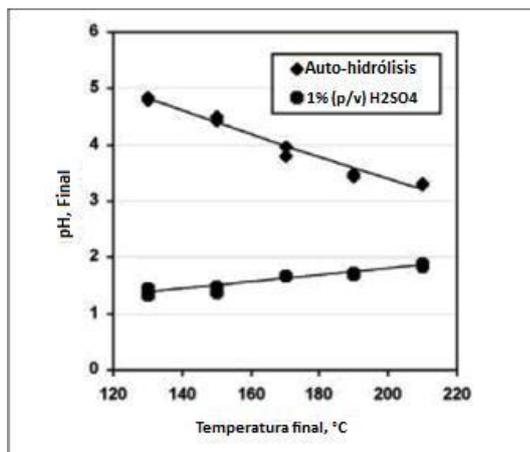


Figura 2.3-3 Valores del pH final después de la auto-hidrólisis y la hidrólisis ácida de chips de álamo a diferentes temperaturas máximas (AL-DAJANI, 2009).

Los hidrolizados contenidos en la parte extraída de la hemicelulosa fueron usados posteriormente para la producción de etanol. Por lo tanto, es de gran importancia obtener información acerca de la composición de los hidrolizados. Las Figuras 2.3-4, 2.3-5 y 2.3-6 muestran las concentraciones de xilosa, glucosa y furfural en el hidrolizado, respectivamente. La xilosa, en este contexto es la más importante, puesto que es el mayor constituyente de la hemicelulosa de álamo (Tabla 2.3-1).

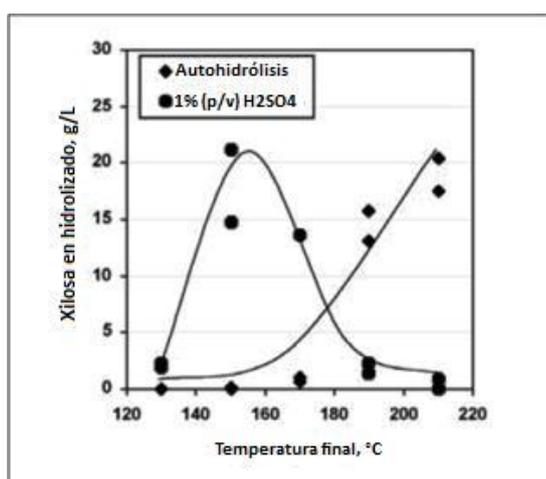


Figura 2.3-4 Cantidad de xilosa presente en el hidrolizado después de la auto-hidrólisis y la hidrólisis ácida de chips de álamo para diferentes temperaturas máximas (AL-DAJANI, 2009).

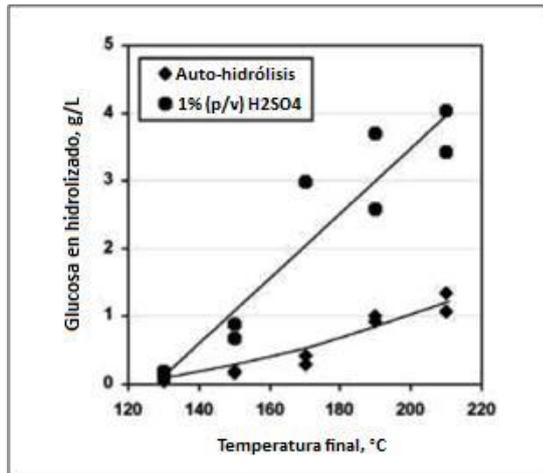


Figura 2.3-5 Cantidad de glucosa presente en el hidrolizado después de la auto-hidrólisis y la hidrólisis ácida de chips de álamo para diferentes temperaturas máximas (AL-DAJANI, 2009).

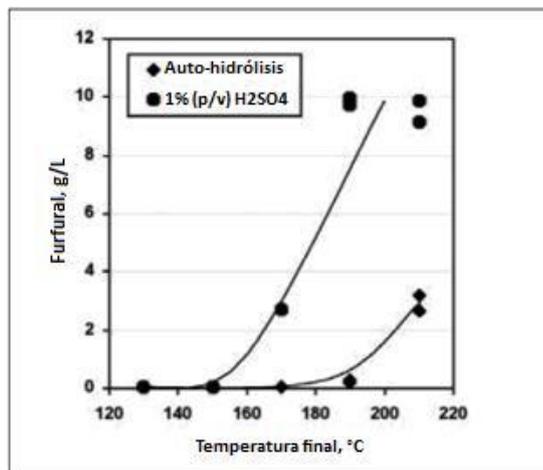


Figura 2.3-6 Cantidad de furfural presente en el hidrolizado después de la auto-hidrólisis y la hidrólisis ácida de chips de álamo para diferentes temperaturas máximas (AL-DAJANI, 2009).

Para la auto-hidrólisis, la concentración de xilosa aumentó continuamente con el incremento la temperatura y el tiempo, alcanzando cerca de 20 g/L a 210°C (Figura 2.3-4). La baja concentración de glucosa a la misma temperatura, alrededor de 1 g/L, es un indicador de una menor degradación de la celulosa (Figura 2.3-5). La concentración de furfural, que es un potencial inhibidor en la etapa de fermentación, también fue baja a la misma temperatura para la auto-hidrólisis, 2 g/L aproximadamente (Figura 2.3-6).

Cuando la hidrólisis se realizó en presencia de ácido sulfúrico, la concentración de xilosa en el hidrolizado aumentó hasta que se alcanzó un máximo a 150°C, cerca de 20 g/l, donde comenzó a bajar rápidamente hasta llegar a un valor menor que 1 g/l (Figura 2.3-4). Esta disminución de la concentración de xilosa se

encuentra acompañada por el incremento en la concentración de glucosa, debido a la degradación intensiva de la celulosa, sobre 4 g/l a 210°C (Figura 2.3-5), y el aumento en la concentración de furfural, alrededor de 10 g/l (Figura 2.3-6), por la degradación de la xilosa.

Se experimentó también con distintos tiempos de reacción para la auto-hidrólisis. Al subir la temperatura, la materia prima se disolvió de manera lineal con el tiempo de hidrólisis (Figura 2.3-7). Cuando la cantidad de material disuelto superó el 15% de la cantidad inicial, la extracción comenzó a dificultarse, entre 150 y 160°C. La hidrólisis ácida presenta un comportamiento similar (Figura 2.3-8)

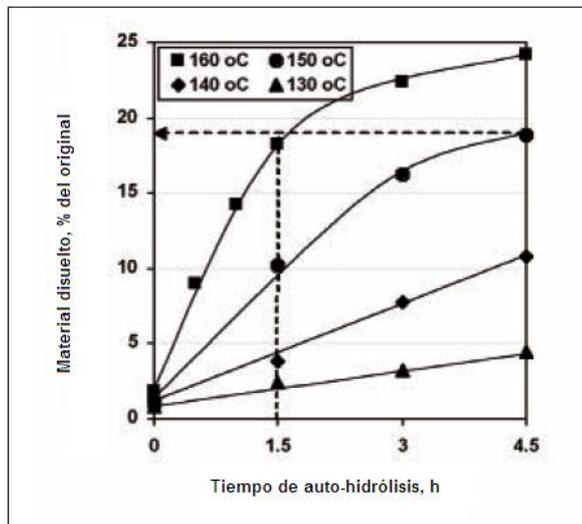


Figura 2.3-7 Cantidad de materia disuelta durante la auto-hidrólisis de chips de álamo a distintas temperaturas. (AL-DAJANI, 2009).

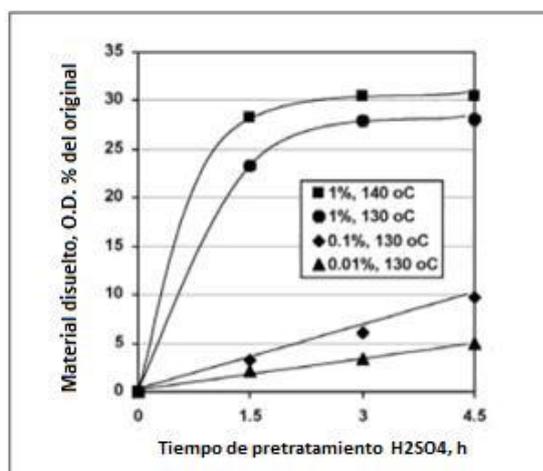


Figura 2.3-8 Cantidad de materia disuelta durante la hidrólisis ácida de chips de álamo usando distintas concentraciones y temperaturas. (AL-DAJANI, 2009).

AL-DAJANI encontró que las condiciones más adecuadas para realizar la auto-hidrólisis y extraer el xilano con un rendimiento razonable y sin ninguna degradación a furfural eran a una temperatura de 150°C durante 4.5 h. En presencia de ácido sulfúrico, se logró extraer una mayor cantidad de hemicelulosa, sin embargo, la presencia del ácido aumenta la conversión de xilosa a furfural, incluso a bajas temperaturas.

Tabla 2.3-2 Fabricación de pulpa kraft de chips de madera de álamo sometidos a auto-hidrólisis por 4.5 h. a 150°C (AL-DAJANI, 2009).

	Cocción de Control	Chips de álamo sometidos a pre-hidrólisis		
		Tiempo corto de pulpaje	Menor carga de reactivos	Temperatura máxima menor
Chips b.s., kg	100.0	81.0	81.0	81.0
Álcali Efectivo, % NaOH	21.0	21.0	17.8	21.0
Sulfidez, %	25.0	25.0	26.2	25.0
NaOH, kg	21.0	17.0	14.4	17.0
NaSH, kg	4.2	3.4	3.0	3.4
Pulpaje: L/M = 4/1, 1 hora de impregnación a T° ambiente, 30°C, 3.5°C/min hasta llegar a T° máxima				
T máxima, °C	170	170	170	160
Tiempo a T máxima, min	45	15	45	45
Factor H	768	308	768	331
Rendimiento clasificado, %	53.3	40.9	38.8	39.7
Haces de Fibra	0.6	0.8	0.4	0.4
Kappa	17.2	12.5	6.0	7.8
Viscosidad, cp	35.9	44.2	33.1	30.5
Lignina Klason, %	1.9	2.1	0.7	1.1
Glucanos, %	75.8	89.5	88.0	88.1
Xylanas, %	18.5	4.6	4.2	4.1

Con respecto a la pulpa kraft obtenida, sus resultados fueron comparados con tres cocciones de chips obtenidos bajo las mismas condiciones de auto-hidrólisis (150°C durante 4.5 h.). Las condiciones de cocción de los chips, previamente sometidos a la auto-hidrólisis de hemicelulosa, fueron ajustadas para mantener un bajo nivel de haces de fibra y no cocidos, al igual que la cocción de control (chips sin auto-hidrólisis). Las cocciones de los chips pre-hidrolizados se prepararon en condiciones más suaves que la del control (corto tiempo de pulpaje, usando bajas cantidades de químicos o aplicando temperaturas máximas bajas), obteniéndose números kappa mucho más bajos que la pulpa de control. El proceso de pulpa kraft de chips auto-hidrolizados tuvo un rendimiento total menor comparado con el control de cocción (53% vs. alrededor de 40% sobre la base de la madera original). Sin embargo, la pulpa formada contiene un alto contenido de glucano, aproximadamente

90% (Tabla 2.3-2). Así los chips auto- hidrolizados pueden usarse para la producción de pulpa kraft con alto contenido de celulosa AL-DAJANI et al. (2009).

CHIRAT et al. (2009), extrajo hemicelulosa de madera de eucalipto y softwood, mediante auto-hidrólisis, con el objetivo de evaluar las propiedades de la pulpa y estimar la producción de etanol al fermentar dicha hemicelulosa hidrolizada.

Las condiciones de pre-hidrólisis y cocción utilizadas por CHIRAT para llevar a cabo su investigación se encuentran en la Tabla 2.3-3.

Tabla 2.3-3 Condiciones usadas para la auto-hidrólisis y cocción de chips de eucalipto y pino radiata (CHIRAT, 2009).

Condiciones	Eucalipto	Pino radiata
<i>Auto-hidrólisis</i>		
L:M (usando solo agua)	4	5
Tiempo de calentamiento hasta Tmax	20 min	90 min
Tiempo a Tmax	20-40 min	0-60 min
T max	100-160°C	135, 155 y 175°C
<i>Cocción</i>		
L:M (usando solo agua)	4	4
%NaOH	16	14.5 (AE)
%Na ₂ S	6.8	30 (Sulfidez)
Tiempo de calentamiento hasta Tmax	60	60
Tiempo a Tmax	105	Variable
T max	166	170

Para los chips de eucalipto, el efecto del tiempo y la temperatura de la pre-hidrólisis sobre la remoción de pentosas, el número kappa y el rendimiento (hidrólisis+cocción) se encuentran reflejados en las Figuras 2.3-9, y 2.3-10. La temperatura mínima para comenzar a remover una cantidad significativa de hemicelulosa fue de 140°C (Figura 2.3-9). A 160°C la remoción de pentosas resultó lineal con el tiempo de hidrólisis (Figura 2.3-10). Se logró más del 50% de remoción de hemicelulosa en la pulpa. El rendimiento global fue más bajo que el del control, debido a la solubilización de la hemicelulosa durante la pre-hidrólisis.

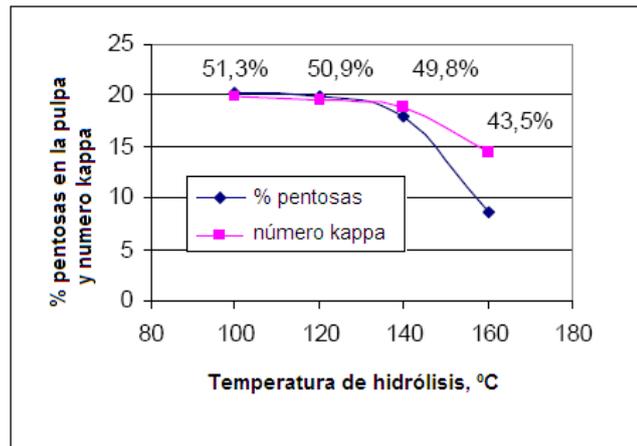


Figura 2.3-9 Efecto de la temperatura de pre-hidrólisis (para eucalipto) en el contenido de pentosas y el número kappa después de la cocción. Los números sobre los puntos de la gráfica representan el rendimiento. El control de la pulpa kraft tuvo los siguientes valores: kappa 21, 19.5% de pentosas y 51.7% de rendimiento (CHIRAT, 2009).

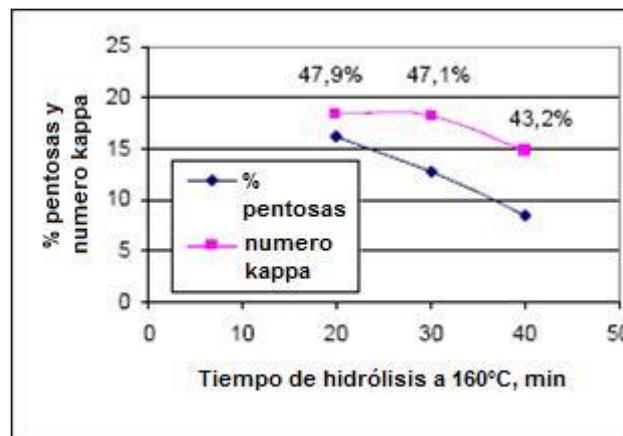


Figura 2.3-10 Efecto del tiempo de la pre-hidrólisis (para eucalipto) sobre el contenido de pentosas y el número kappa después de la cocción kraft. Los números sobre los puntos de la gráfica representan el rendimiento. El control de la pulpa kraft tuvo los siguientes valores: kappa 21, 19.5% de pentosas y 51.7% de rendimiento (CHIRAT, 2009).

El índice de rasgado fue graficado contra la longitud de ruptura para diferentes grados de refinamiento de la pulpa obtenida de los chips pre-tratados de eucalipto (Figura 2.3-11). Se observó un decrecimiento gradual de la fuerza con el incremento de la intensidad en la pre-hidrólisis (reflejado por la disminución del contenido de pentosas) y un 25% menos en el valor de la fuerza para la pulpa que contenía baja cantidad de pentosas, lo cual es aceptable. Si se requiere un alto nivel de resistencia, siempre se puede ajustar el porcentaje de pentosas.

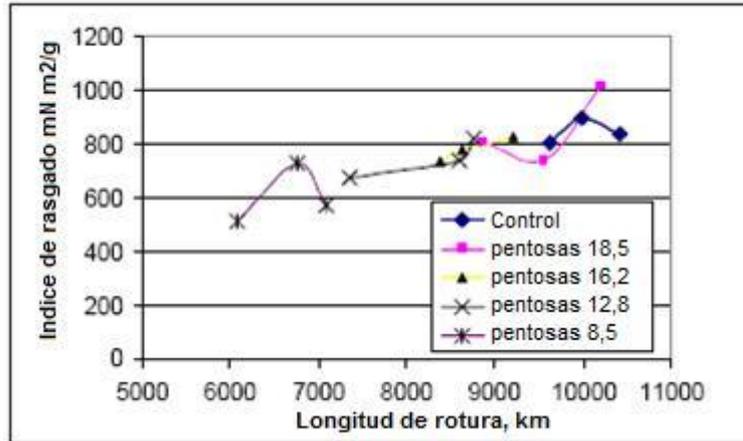


Figura 2.3-11 Impacto de la remoción de la hemicelulosa sobre el índice de rasgado relacionado con la longitud de rotura (CHIRAT, 2009).

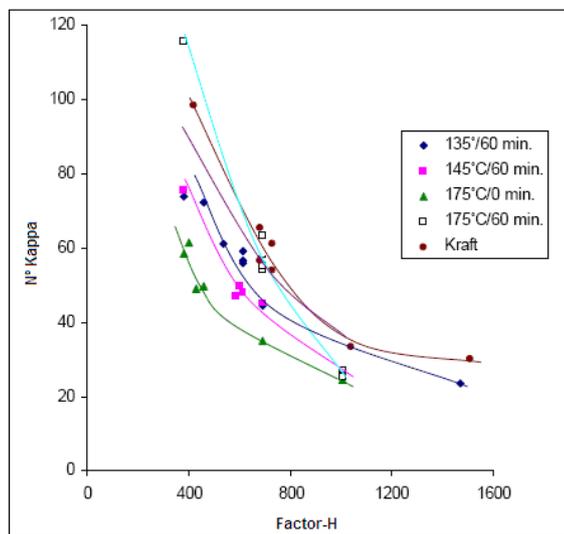


Figura 2.3-12 Impacto de las condiciones de pre-hidrólisis (para pino radiata) sobre la cocción. (CHIRAT, 2009).

La Figura 2.3-12 muestra el número kappa obtenido para los diferentes chips pre-hidrolizados de pino radiata, usando el mismo álcali efectivo. Esto mostró que mientras más fuertes son las condiciones de pre-hidrólisis, más fácil se producía la deslignificación.

Las propiedades de fuerza fueron analizadas en la pulpa kraft para un número kappa de 60 (Tabla 2.3-4). Para las condiciones fuertes (175°C y 60 min), ambas propiedades, de rasgado y tensión, comenzaron a descender significativamente. Este comportamiento puede deberse a la gran cantidad de hemicelulosa removida.

Tabla 2.3-4 Efecto de las condiciones de pre-hidrólisis en las propiedades de fuerza. (CHIRAT, 2009).

Pulpa	Kraft	135°C, 60m	145°C, 60m	175°C, 0m	175°C, 60m
Índice de rasgado, N.m ² /g	11.2	10.9	12.3	13.9	9.2
Índice de tensión, N.m/g	99	99.4	97	94.9	71.8

Como se mencionó anteriormente, la auto-hidrólisis de chips de softwood libera principalmente oligómeros. Si la intención es producir etanol directamente, la hidrólisis debe llevarse a cabo bajo condiciones fuertes para obtener una producción mayor de monómeros. Para analizar la producción de etanol se usaron distintas especies como: pino silvestre, pino negro, etc.). Éstas se pre-trataron con ácido sulfúrico a concentraciones de 0.7, 1.4 y 3.5% a temperaturas entre 120 y 160°C durante un tiempo variable.

Según los resultados obtenidos por CHIRAT, los hidrolizados fermentados a etanol tuvieron una producción de alrededor de 89 litros etanol/t de madera para concentraciones mayores de ácido. Para concentraciones bajas, se obtuvo un máximo cercano a 77 litros/t (Figura 2.3-13).

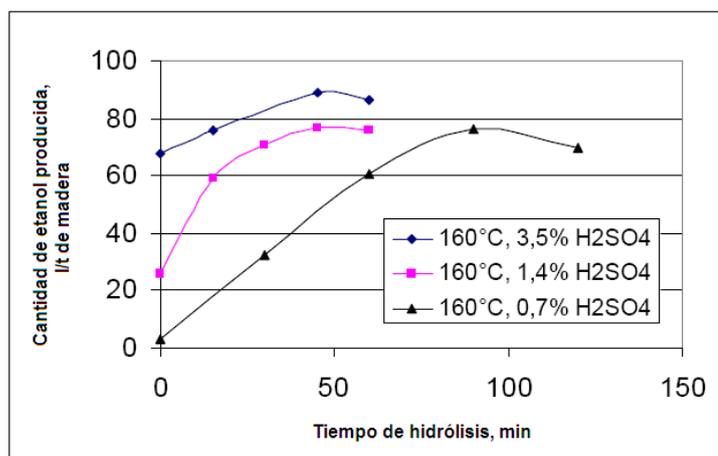


Figura 2.3-13 Fermentación de los hidrolizados a etanol (CHIRAT, 2009).

MENDES et al. (2009) realizó pre-hidrólisis ácida y auto-hidrólisis para poder obtener hemicelulosa de madera dura (eucalipto) para la producción de etanol y con los sólidos restantes continuar el proceso de pulpa kraft. La composición química de la madera de eucalipto utilizada se muestra en la Tabla 2.3-5.

Realizó dos procesos de pre-hidrólisis: auto-hidrólisis (150°C, 180 min) e hidrólisis ácida (0.4% p/p H₂SO₄, 140°C, 120 min). Las muestras pre-extraídas,

fueron enviadas a un proceso de cocción estándar, en las mismas condiciones que la pulpa de referencia. Independientemente de la naturaleza de la pre-hidrólisis, esta etapa induce al incremento en la velocidad de cocción, seguido de un número kappa más bajo que el de referencia, como se muestra en la Tabla 2.3-6.

Tabla 2.3-5 Composición química de los chips de eucalipto (MENDES, 2009).

Componente	% b.s.
Glucosa	52.5
Xilosa	14.8
Galactosa	1.4
Arabinosa	0.4
Manosa	1.2
Rhamosa	0.3
Lignina	21.5
Extraíbles	1.3
Ceniza	0.2
Grupos acetyl	3.5
Acido Metilglucurónico	3.0
Celulosa*	≈ 50
Hemicelulosa*	≈ 26

Tabla 2.3-6 Factor-H (Hf) y número kappa (#k) en la cocción kraft de eucalipto, usando chips sin pre-tratar (referencia) o sometidos a auto-hidrólisis o hidrólisis ácida: (a) con Hf constantes de cocción (60 min a 160°C) o (b) para alcanzar un objetivo de #k (13.5 aprox) (MENDES, 2009).

Muestra	Cocción Constante Hf			Número kappa objetivo		
	Hidrólisis Hf (h)	Total Hf (h)	Kappa	Cocción Hf (h)	Total Hf (h)	Kappa
Control	0	472	16.1	738	738	13.1
Auto-hidrolisis	496	968	9.7	239	735	13.1
Hidrólisis ácida	131	603	9.7	273	404	13.6

Aunque las tres pulpas tienen el mismo número kappa, contienen diferentes contenidos de HexA y lignina, como se muestra en la Tabla 2.3-7. Estos resultados confirman la importante contribución de los HexA en el número kappa en pulpas producidas a partir de maderas duras y la pre-hidrólisis previene su formación.

Tabla 2.3-7 Número kappa, contenido de HexA y corrección del número kappa para pulpas obtenidas con un factor-H variable (MENDES, 2009).

	kappa	HexA (mmol/kg)	Kappa Corregido
Control	13.1	46	9.0
Auto-hidrolisis	13.1	9	12.3
Hidrólisis ácida	13.6	4	13.2

Las Figuras 2.3-14 y 2.3-15, muestran la concentración de etanol obtenida en función el tiempo de fermentación con distintas bases usadas con el fin de ajustar el pH y prevenir la inhibición del crecimiento de las levaduras, para la hidrólisis ácida y auto-hidrólisis respectivamente. La Tabla 2.3-8 contiene los resultados de etanol máximo producido, la productividad (concentración máxima de etanol dividida por el tiempo de fermentación en el cual fue obtenida) y el rendimiento de etanol (en base al consumo equivalente de xilosa correspondiente a la concentración máxima de etanol logrado).

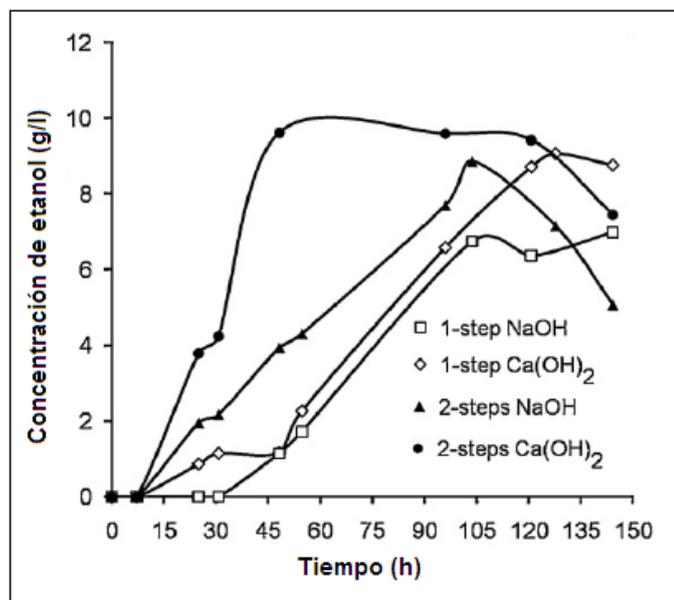


Figura 2.3-14 Producción de etanol en función del tiempo de fermentación para la hidrólisis ácida con 0.4% ácido sulfúrico (MENDES, 2009).

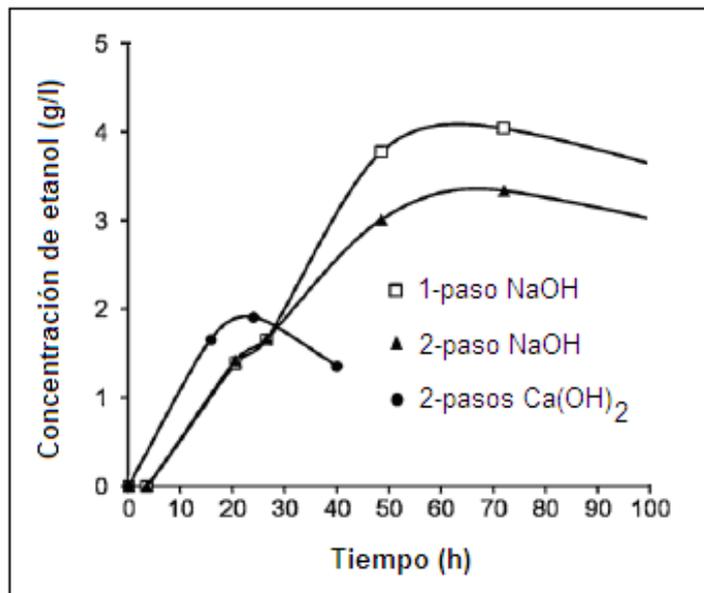


Figura 2.3-15 Producción de etanol por fermentación, usando *P.stipitis* adaptada, con chips de eucalipto auto-hidrolizado por diferentes métodos (MENDES, 2009).

Tabla 2.3-8 Fermentación de los hidrolizados tratados por diferentes métodos (paso 1 o 2, con NaOH o Ca(OH)₂ para ajuste de pH): Etanol máximo, productividad y rendimiento de etanol (MENDES, 2009).

Método	Álcali	[Etanol] _{máx} (g/L)	Productividad (g/L-h)	Rendimiento de etanol (g etanol/g eq. Xilosa)	
Hidrólisis ácida paso 1	NaOH	6.8	0.065	0.22	
	Ca(OH) ₂	9.1	0.071	0.31	
paso 2	NaOH	8.7	0.085	0.29	
	Ca(OH) ₂	9.6	0.199	0.32	
Auto-hidrólisis paso 1	NaOH	1.6	0.032	0.27	
	paso 2	NaOH	1.0	0.019	0.26
		Ca(OH) ₂	1.1	0.036	0.41
Auto-hidrólisis secundaria paso 1	NaOH	4.0	0.056	0.30	
	paso 2	NaOH	3.3	0.046	0.30
		Ca(OH) ₂	1.9	0.079	0.47

Al comparar los pre-tratamientos usados, MENDES concluyó que ambos incrementaban la velocidad de cocción, esto es, un bajo factor-H para un mismo número kappa, pero el rendimiento global de la pulpa disminuyó, registrando un 10% menos en la auto-hidrólisis y un 15% en la hidrólisis ácida.

Con respecto a la obtención de etanol, para poder fermentar los azúcares, probó un conjunto de bases con el fin de ajustar el pH, puesto que a bajos valores de éste se inhibe el crecimiento de las levaduras, y eliminar sustancias tóxicas

presentes en el hidrolizado. Se estudió dos métodos de tratamiento (1 y 2 pasos) usando dos álcalis (NaOH y Ca(OH)_2) para atacar ambos problemas simultáneamente. En general, el método de 2 pasos con Ca(OH)_2 consiguió una mejor destoxificación, pero se observó un significativo decrecimiento en la concentración de azúcares iniciales, principalmente en la segunda hidrólisis. Con este medio, se obtuvo una concentración de etanol baja (cerca a 2 g/l), cuando se aplicó auto-hidrólisis. Por otro lado, cuando se usó hidrólisis ácida se logró una concentración de 12 g/l aproximadamente.

3. MATERIALES Y METODOS

3.1. Material

La madera seleccionada para el estudio proviene de bosques de *Pinus radiata* pertenecientes a Arauco S.A., ubicados en la zona en donde se emplaza la Planta Licancel (ciudad de Licantén). Ésta corresponde a una madera típica utilizada en planta, con edad de corta de 20 años y diámetro de entre 20 a 30 cm. Los rollizos con no más de un mes de haber sido cortados se llevaron a planta y fueron astillados en la línea de madera. Luego las astillas obtenidas fueron harneadas utilizando el método SCAN-CM 40:01 y se seleccionó la fracción de aceptado como materia prima. La composición química de la madera utilizada en este estudio se presenta en tabla 4.1-1.

3.2. Métodos

La realización del trabajo se dividió en 2 etapas, la primera consistió en determinar la condición de extracción óptima de hemicelulosas variando las condiciones de extracción, para luego de obtenida la condición óptima de operación, realizar extracciones en dicho punto y en un punto intermedio, las cuales seguirán con el proceso de fermentación, donde se determinó el rendimiento de producción de etanol. La madera remanente se analizará para revisar su comportamiento en la segunda etapa.

La segunda etapa consiste en determinar cómo varían las condiciones operacionales de cocción, deslignificación y blanqueo utilizando maderas con extracción de hemicelulosas en dos niveles (alto y medio) y una sin extracción (bajo). También se analiza el comportamiento de las propiedades fisicomecánicas de la pulpa obtenida.

El desarrollo del trabajo y las metodologías utilizadas durante éste se explican a continuación.

3.2.1. Descripción etapa de trabajo I

En esta etapa se determinaron las condiciones de extracción óptimas que maximizan la extracción de hemicelulosas. Las variables estudiadas son adición de ácido (Ac.), temperatura máxima de extracción (Temp), y tiempo a temperatura máxima (t), las cuales se variaron en tres niveles. Los valores estudiados para cada variable, unidad y abreviación se muestran en Tabla 3.2-1.

Tabla 3.2-1 Variables estudiadas en la optimización de condiciones de operación de la extracción.

Factor	Abreviación	uni.	min. (-1)	Cen (0)	máx. (1)
Ácido	Ac.	% p/p	0,5	1,0	1,5
Tiempo	T	min.	30	60	90
Temperatura	Temp.	°C	130	150	170

Las extracciones se llevaron a cabo en un digestor REGMED de 4 vasos, cargado cada uno con 150 gramos de astilla industrial. Los parámetros de operación en cada cocción son; relación licor: madera 4:1 y rampa de temperatura de 2,5°C por minuto. Terminada la extracción se realiza la separación de fase líquido- sólido a través de un kitasato y papel filtro N°2 whatman.

Tabla 3.2-2 Número de experimentos y valores de factores a utilizar según diseño.

Exp No	Factores no escalados			Factores escalados		
	Ac. % p/p	t min	Temp. °C	Ac.	t	Temp.
1	0,50	30	150	-1	-1	0
2	1,50	30	150	1	-1	0
3	0,50	90	150	-1	1	0
4	1,50	90	150	1	1	0
5	0,50	60	130	-1	0	-1
6	1,50	60	130	1	0	-1
7	0,50	60	170	-1	0	1
8	1,50	60	170	1	0	1
9	1,00	30	130	0	-1	-1
10	1,00	90	130	0	1	-1
11	1,00	30	170	0	-1	1
12	1,00	90	170	0	1	1
13	1,00	60	150	0	0	0
14	1,00	60	150	0	0	0
15	1,00	60	150	0	0	0

Para definir el número de extracciones a realizar y el modelo a utilizar para el análisis de la información se seleccionó el método BOX-BEHNKEN, que consiste en un diseño optimizado de análisis multivariable. En base a este diseño se obtuvo el número de experimentos, con las condiciones de extracción a utilizar, la cual se muestra en Tabla 3.2-2 y gráficamente en figura 3.2-1.

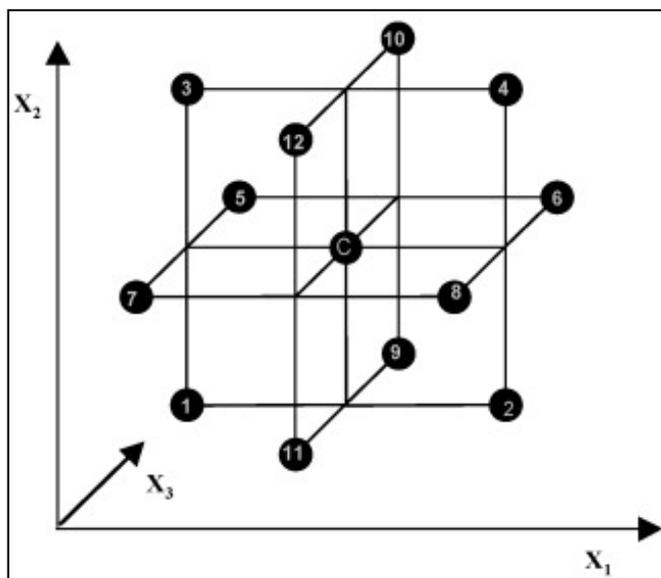


Figura 3.2-1 Distribución gráfica del modelo BOX-BEHNKEN (FERREIRA, 2007)

Las extracciones fueron realizadas según la tabla anterior aleatoriamente. Los licores obtenidos fueron analizados mediante HPLC – IR – Col. Pb+2, determinándose las concentraciones de Glucosa, Xilosa, Manosa, Galactosa, Arabinosa, lignina soluble por lectura UV y pérdida de madera por gravimetría.

Los datos se ajustaron a un modelo no lineal, ecuación 3.2-1 utilizando el método de mínimos cuadrados, en donde se minimiza la suma de los residuales al cuadrado entre los valores reales y la predicción del modelo.

$$Y = a + b \cdot Ac + c \cdot t + d \cdot Temp + e \cdot Ac^2 + f \cdot t^2 + g \cdot Temp^2 + h \cdot Ac \cdot t + i \cdot Ac \cdot Temp + j \cdot t \cdot Temp \quad \text{Ecuación 3.2-1}$$

Donde: a, b, c, d, e, f, g, h, i y j, son los coeficientes de la ecuación que serán iterados para lograr el mejor ajuste a los datos reales. Una vez obtenido el modelo y validado estadísticamente se determinaron las condiciones óptimas de extracción y se realizaron extracciones masivas en dos condiciones de operación: máxima y media extracción. Los licores obtenidos fueron concentrados en equipo

rotavapor a 35°C en condiciones de vacío y sometidos a una post hidrólisis con diferentes concentraciones de H₂SO₄ en volumen durante 1 h a 121 °C para eliminar compuestos volátiles y reducir los carbohidratos a monómeros. Luego el licor concentrado y post-hidrolizado se lleva al proceso de fermentación en donde se cuantifica la producción de etanol y la cinética de formación.

3.2.2. Descripción etapa de trabajo II

En esta etapa se realizan cocciones a tres maderas, dos sometidas a una extracción previa de hemicelulosa y otra si extracción, a las cuales se les realizará el proceso de pulpaje Kraft, deslignificación y blanqueo (DEDD).

El objetivo de esta etapa es investigar como varían: los consumos de químicos, rendimientos de pulpaje y propiedades físico-mecánicas de la pulpa Kraft blanqueada en sus tres etapas, cuando se utilizan maderas que han sido previamente sometidas a extracción de hemicelulosas en 2 niveles, respecto a una madera sin dicho pre-tratamiento de extracción.

3.2.2.1. Obtención pulpa cruda a Kappa 29±1

Para realizar la cocción Kraft se utiliza licor blanco (LB) de Planta Arauco, y se analizan los siguientes parámetros: Álcali Total, Álcali Activo, Álcali Efectivo, Sulfidez.

Para completar el volumen de licor de la cocción se obtiene de planta Arauco licor negro débil (LND) analizando: Álcali Total, Álcali Activo, Álcali Efectivo, contenido de sólidos, poder calorífico, relación orgánico/inorgánico.

El proceso de cocción se realiza por triplicado obteniendo pulpa cruda a Kappa 29±1, cuantificando factor H bajo las condiciones de Tabla 3.2-3, para la madera sin extracción de hemicelulosa. La condición de cocción para las maderas sometidas a extracción de hemicelulosas es diferente ya que se utiliza menos carga de álcali activo y ésta se presenta en los resultados.

A la pulpa cruda obtenida se le realizan los siguientes análisis: Kappa, rendimiento clasificado, rechazo, blancura, viscosidad, WRV y propiedades físico-mecánicas (Curva de refinación), mientras que al licor negro de la cocción se analiza: Álcali Total, Álcali Activo, Álcali Efectivo, contenido de sólidos, poder calorífico, relación orgánico/inorgánico.

Tabla 3.2-3 Condiciones de cocción para la madera sin extracción de hemicelulosa.

Factor	Unidad	Valor
Carga álcali activo	%Na ₂ O	18
Sulfidez	%	30
Razón L/M	l/kg	4:1
Temperatura cocción	°C	170
Tiempo Ascenso	min	140
Tiempo Cocción	min	50

3.2.2.2. Obtención pulpa deslignificada a Kappa 11±1

Antes de comenzar el proceso, la pulpa cruda obtenida en la cocción es sometida a análisis de humedad. Luego se separa en bolsas de polietileno selladas con equivalencia de 300 g secos de pulpa, las cuales se someten a deslignificación con oxígeno para obtención de pulpa con Kappa 11±1, bajo las condiciones indicadas en la tabla 3.2-4.

Tabla 3.2-4 Condiciones de deslignificación para la pulpa sin extracción de hemicelulosa.

Factor	Unidad	Valor
Carga NaOH	Kg/BDt	24
Carga MgSO ₄	Kg/BDt	2
Temperatura	°C	105
Tiempo	min	90
Presión	Kg/cm ²	7

A la pulpa deslignificada se le realiza análisis de: Kappa, rendimiento, mientras que al filtrado de deslignificación se le analiza: pH.

3.2.2.3. Obtención pulpa blanqueada a 90%ISO en secuencia DEDD

Las pulpas deslignificadas se dividen en bolsas de polietileno selladas con equivalencia de 300 g secos de pulpa cada una, las cuales se someten a secuencia de blanqueo DEDD bajo las condiciones de operación indicadas en tabla 3.2-5. Que corresponden a una madera sin extracción de hemicelulosas.

Al finalizar el blanqueo (salida D₂) de la pulpa se le analizan, kappa, viscosidad, blancura, reversión blancura, WRV y propiedades físico-mecánica (Curva de Refinación).

Tabla 3.2-5 Condiciones de blanqueo para la pulpa sin extracción de hemicelulosa.

Parámetro	Unidad	Valor			
		D ₀	E _{op}	D ₁	D ₂
Factor Kappa	-	0,18	-	-	-
Consistencia	%	10	10	10	10
Temperatura	°C	60	80-85	80-85	80-85
Carga ClO ₂	Kg/ADt	14	-	5	2
Carga NaOH	Kg/ADt	-	12,4	-	-
Carga H ₂ O ₂	Kg/ADt	-	2,5	-	-
pH final	-	4	11	5	5
Residual ClO ₂	Kg/ADt	Trz – 0,09	-	0,1 – 0,2	0,1 – 0,2

3.2.3. Caracterización de Madera

3.2.3.1. Extraíbles en Acetona

Secar muestra hasta $\pm 10\%$, moler la madera y tamizar entre 35 y 60 mesh (500-250 micras). Tomar entre 1 y 1,5 gramos de muestra tamizada y determinar humedad en termobalanza a 105°C hasta lograr peso constante. Colocar dedales de extracción y cápsulas de aluminio en estufa a 105°C, enfriar en desecador por 1 h y registrar el peso. Repetir lo anterior hasta lograr peso constante. Pesar 3 g de madera con una precisión de 0,1 mg y colocarla en el dedal de extracción. Luego ubicar el dedal en el extractor soxhlet y colocarlo sobre un balón de extracción que contiene 150 ml de acetona p.a. Realizar la extracción durante 80 ciclos (aproximadamente 16 horas a una razón de 5 ciclos por hora). Una vez terminada la extracción evaporar la fase líquida en un rotavapor a 30°C hasta dejar en el balón aproximadamente 3 ml. Trasvasijar el extracto a una cápsula de aluminio previamente pesada, lavar el balón con un poco de acetona y trasvasijarla a la cápsula también. Colocar la cápsula a secar en estufa a 105°C por una hora, luego llevar la cápsula a desecador por 1 hora y pesar en balanza analítica. Sacar el dedal con la muestra del soxhlet y secarlo en estufa a 105°C por 1 hora. Luego llevarlo a desecador por 1 hora más y pesarlo. Finalmente se realiza un blanco con acetona siguiendo el mismo procedimiento efectuado a la muestra. El porcentaje de extraíbles se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{Extraíbles} = \frac{W_e - W_b}{W_p}, \text{ según residuo obtenido} \quad \text{Ecuación 3.2-2}$$

$$\%Extraíbles = \frac{W_p - W_{pe}}{W_p}, \text{ según pérdida de masa de la muestra} \quad \text{Ecuación 3.2-3}$$

Donde:

w_b = peso residuo blanco = peso cápsula aluminio con residuo – peso cápsula de aluminio

w_e = Peso seco extracto = peso cápsula aluminio con extracto – peso cápsula de aluminio

w_{pe} = Peso seco muestra extraída = Peso dedal con muestra extraída – peso dedal

w_p = Peso seco de la muestra

3.2.3.2. Determinación de glucosa total, ácido acético, lignina insoluble y soluble.

Se pesan 300 mg de madera molida libre de extraíbles, se hidrolizan con H_2SO_4 72% de acuerdo a la metodología descrita por Ferraz et al. (2000). El producto de esta reacción se filtrará en Gooch N°4. La fracción sólida es llevada a peso constante a 105°C para determinar la lignina insoluble. La concentración de lignina soluble en el hidrolizado será determinada por medición de la absorbancia a 205 nm utilizando el valor de 110 l/g.cm como la absortividad de la lignina soluble (Dence, 1992). En el hidrolizado se determinará el contenido de glucosa por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un cromatógrafo equipado con un detector de índice de refracción (IR) L-7490, utilizando una columna de BIORAD HPX-87H a 45°C, fase móvil H_2SO_4 5 mM, flujo 0,6 ml/min. La cuantificación de glucosa y ácido acético, será realizada mediante la interpolación en una curva de calibración elaborada con estándar de grado cromatográfico.

3.2.3.3. Determinación de hemicelulosas y ácidos urónicos

La composición detallada de las hemicelulosas se determinó mediante metanólisis ácida, de acuerdo a la metodología descrita por Sundberg et al. (1996). En una matraz se pesan 10 mg de madera ó 3 mg de masa del material liofilizado recuperado del licor de extracción y se adicionan 2 ml de solución 2 M de HCl en metanol anhidro. El matraz es cerrado y colocado por 3 h en estufa a 100°C. Posteriormente, se agregan 100 µl de piridina, 4 ml de metanol conteniendo 0.1 mg/ml de estándar interno (sorbitol). Se toma una alícuota de 1 ml y se evapora a presión reducida en rotavapor por 10 min a 50°C. Para disolver la muestra se

agregan 100 µl de piridina. Para la sililación se adicionan 150 µl HMDS (hexametildisilazano) y 80 µl TMCS (trimetilclorosilano) a la muestra. Luego de 4 h de derivatización la muestra estará lista para el análisis por cromatografía de gases. La muestra es inyectada en modo split (relación split 1:20 a 260°C) en una columna DB-5 (95% de dimetil polisiloxano, 5% difenil) de 30 m x 0.25 mm i.d x 0.25 µ de espesor de film. La temperatura de la columna es de 100°C aumentando 4°C/min hasta 175°C, luego 175°C aumentando 12°C/min hasta 290°C. La temperatura del detector FID es de 290°C. Se utiliza nitrógeno como gas carrier. La cuantificación de los azúcares se realizara mediante curva de calibración construidas con estándares de grado cromatográfico de los siguientes compuestos arabinosa, ramnosa, xilosa, manosa, galactosa, glucosa y ácidos glucorónicos, y considerando los factores de respuesta en relación al estándar interno (sorbitol).

3.2.3.4. Cenizas

Fueron determinadas según el procedimiento Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI, T211-om 02.

3.2.3.5. Metales

Fueron pesados 5 g de pulpa absolutamente seca, con precisión de 0,1 mg, y transferidas, cuantitativamente, para un crisol de porcelana. El crisol fue colocado en una mufla a 600 °C, para calcinación de la muestra. Luego la muestra calcinada fue sometida a un tratamiento de hidrólisis, con solución de ácido clorhídrico 50%, a alta temperatura, y filtrada lentamente, con solución de ácido clorhídrico 1%. La muestra fue diluída e inyectada en espectrofotómetro de absorción atómica, para determinación del contenido de fierro, cobre, calcio, manganeso y magnesio.

3.2.4. Caracterización de licores obtenidos de hidrólisis

3.2.4.1. Carbohidratos

En el hidrolizado se determinó el contenido de azúcares por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un cromatógrafo equipado con un detector de índice de refracción (IR) L-7490, utilizando una columna de BIORAD HPX-87P a 85°C, fase móvil H₂O, flujo 0,6 ml/min. La cuantificación de glucosa, xilosa,

galactosa, arabinosa y manosa, se realizó mediante la interpolación en una curva de calibración elaborada con estándar de grado cromatográfico.

3.2.4.2. Lignina soluble

Se utiliza el mismo procedimiento de 3.2.3.2.

3.2.5. Bio-conversión de hemicelulosas a bioetanol

3.2.5.1. Concentración de los hidrolizados

Los hidrolizados fueron concentrados para la eliminación de compuestos volátiles y aumentar parcialmente su fermentabilidad. Para ello se utilizó un rotavapor BUCHI R-124 y se redujo el volumen hasta una determinada concentración de azúcares en el licor mayor a 40 g/L). Posteriormente se analizó la composición de inhibidores presentes en los licores, como 5-hidroximetil furfural y furfural.

3.2.5.2. Cuantificación de productos de degradación

Furfural y 5-hidroximetilfurfural (HMF) originados durante la extracción de las hemicelulosas, fueron cuantificados mediante HPLC en un cromatógrafo modelo 1022 en modo isocrático con un detector UV - Visible Merck Hitachi modelo L-7420, empleando una columna cromatográfica Aminex HPX - 87H (Bio-Rad Labs, CA, USA). La temperatura de trabajo fue de 45°C y la fase móvil consiste en una mezcla (v/v) de 82% ácido sulfúrico 5 mM y 18% acetonitrilo a un flujo de 0.3 ml/min. La cuantificación de los productos de degradación se realizó mediante la interpolación de una curva de calibración. El análisis fue realizado en triplicado.

3.2.5.3. Fermentación de los licores

En frascos Erlenmeyer de 125 mL se agregaron 50 mL de medio sintético elaborado con 50 g/L de manosa; 1.0 g/L KH_2PO_4 ; 0.50 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 5.0 g/L peptona; 5.0 g/L extracto de malta. La cinética de fermentación del medio sintético fue llevada a cabo a 40°C por 48 h, esta se realizó para comprobar la eficiencia de fermentación de manosa por la levadura *S. cerevisiae*. De igual manera en frascos Erlenmeyer de 125 mL se agregaron 50 mL de licor de extracción de hemicelulosas

junto a los nutrientes de fermentación antes mencionados para realizar la fermentación de los licores de extracción. La cinética de fermentación de los licores fue llevada a cabo a 40°C por 72 h.

3.2.5.4. Cuantificación de Etanol

La concentración de etanol producido se determinó utilizando un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL Head Space, provisto con un detector FID en una columna modelo DB – 624 de largo 30 m con un programa de: 50°C x 3 min; 10°C/ min, 100°C x 1min; 25°C/min, 125°C x 1min. La temperatura del inyector fue de 200°C y para el detector la temperatura de 300°C. La temperatura de horno del autosampler Head Space Perkin Elmer HS-40XL fue de 90°C y un tiempo de inyección de 0,1 minuto. La cuantificación de etanol se realizó mediante la interpolación de una curva de calibración realizada entre 0,10 y 0,80% (v/v) de etanol. El análisis fue realizado en triplicado.

3.2.6. Caracterización de pulpa cruda, deslignificada y blanca

Los análisis de kappa, blancura, reversión de blancura, viscosidad, propiedades fisicomecánicas y WRV, se determinan siguiendo el procedimiento de la *Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI*.

3.2.7. Caracterización de licor negro y blanco

3.2.7.1. Alcali Total, Alcali Activo, Alcali Efectivo, Sulfidez en Licor Blanco.

Fueron determinados según el procedimiento SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. Testing Committee. Estocolmo: SCAN N-30:85 1989.

3.2.7.2. Alcali Total, Alcali Activo, Alcali Efectivo en Licor Negro

Fueron determinados según el procedimiento SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. Testing Committee. Estocolmo: SCAN N-30:85 1989.

3.2.7.3. Contenido de sólidos en Licor Negro

Fueron determinados según el procedimiento Technical Association of the Pulp and Paper Industry, T 692 om-04

3.2.7.4. Poder calorífico en Licor Negro

Fueron determinados según el procedimiento Technical Association of the Pulp and Paper Industry, T 684 om-02.

3.2.7.5. Relación orgánico/inorgánico en Licor Negro

3.2.7.6. pH en filtrado de deslignificación.

Fueron determinados según el procedimiento del Instituto Nacional de Normalización de Chile, INN, NCh2313/1.Of1995.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización Química de Madera de *Pinus radiata*.

La madera utilizada en el estudio fue caracterizada químicamente para determinar la composición de carbohidratos. La tabla 4.1-1 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 4.1-1 Caracterización química de muestras de madera de *Pinus radiata* utilizadas en estudio.

Componente	% peso
Glucanos	42,54
Hemicelulosas	27,13
Manano	10,73
Xilano	6,53
Galactano	2,82
Arabinano	2,21
Rhamnosano	0,48
Grupos Acetil	1,51
Grupos Glucurónicos	1,42
Grupos Galacturónicos	1,42
Lignina	27,61
Extraíbles en Acetona	2,30
Cenizas	0,42

Para calcular el contenido de Hemicelulosas de tipo manosa se determinó la glucosa asociada a ellas mediante metanólisis ácida, determinándose un contenido de 3%, mientras que para xilosas se verificó la proporción xilano:arabinano:grupo glucurónico de 10:1,3:2. Además se consideró que las manosas tienen asociados los grupos Acetil y las xilosas tienen asociados los grupos Galacturónicos y Rhamnosanos. De esta manera la composición resumida de madera es la mostrada en tabla 4.1-2.

Tabla 4.1-2 Caracterización química de muestras de madera de *Pinus radiata* utilizadas en estudio.

Componente	% peso
Celulosa	≈ 40
Hemicelulosas	≈ 30
Manosas	≈ 18
Xilosas	≈ 12
Lignina	27,61
Extraíbles en Acetona	2,30
Cenizas	0,39

A las cenizas obtenidas se les efectuó una caracterización de metales la cual se muestra en tabla 4.1-3

Tabla 4.1-3 Contenido de metales en muestras de madera de *Pinus radiata* utilizadas en estudio.

Metales en Madera	ppm
Calcio	440
Magnesio	210
Potasio	560
Hierro	25
Cobre	9
Manganeso	53
Sodio	100

Las composiciones descritas en Tablas 4.1-1, 4.1-2 y 4.1-3 se encuentran dentro de los valores reportados por literatura, para maderas de *Pinus radiata*.

4.2. Hidrólisis de madera para extracción de hemicelulosas, caracterización de licores y madera hidrolizada.

En este capítulo se presentan los resultados de la extracción de hemicelulosas mediante hidrólisis ácida de madera de *Pinus radiata*, referentes a la pérdida de madera, su composición química post extracción y caracterización química de los licores obtenidos.

4.2.1. Optimización de condiciones de hidrólisis ácida que maximizan la extracción de hemicelulosas.

En tabla 4.2-1 se muestran las concentraciones de azúcares obtenidas en el licor de extracción, luego de realizar hidrólisis ácidas a madera de pino radiata, utilizando el diseño experimental indicado en punto 3.2.1., en el cual se variaron en 3 niveles la concentración de ácido, temperatura y tiempo de hidrólisis.

Tabla 4.2-1 Concentración de azúcares en Licor de extracción, para las condiciones estudiadas.

Exp No	Condiciones de Hidrólisis			Concentración de azúcares (g/l)				
	Ácido	Tiempo	Temp.	Glucosa	Xilosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa
1	0,50	30	150	3,162	4,760	3,130	3,582	8,922
2	1,50	30	150	5,930	9,442	5,012	4,280	15,862
3	0,50	90	150	5,498	8,128	4,726	4,088	14,600
4	1,50	90	150	7,342	10,824	4,912	4,136	17,474
5	0,50	60	130	1,286	1,658	1,704	3,100	2,702
6	1,50	60	130	3,942	6,452	4,124	3,914	10,636
7	0,50	60	170	6,428	9,138	4,992	3,840	17,448
8	1,50	60	170	12,670	7,560	4,322	3,052	15,020
9	1,00	30	130	1,902	2,748	2,166	3,110	4,428
10	1,00	90	130	3,734	6,744	4,376	4,298	11,040
11	1,00	30	170	7,794	10,990	4,942	4,142	18,438
12	1,00	90	170	9,322	8,660	4,730	3,326	15,334
13	1,00	60	150	7,324	10,870	5,022	4,258	17,362
14	1,00	60	150	7,288	10,826	5,234	4,270	17,452
15	1,00	60	150	7,064	10,310	4,738	4,094	17,138

Luego los datos de concentración de tabla 4.2-1 fueron multiplicados por el líquido de extracción total obtenido (L.R.) y dividido por la masa de madera seca de cada corrida (Ms). De esta forma se determinó el porcentaje de masa extraída de cada azúcar mediante la hidrólisis en cada condición operacional estudiada, como se muestra en tabla 4.2-2.

Tabla 4.2-2 Porcentaje de azúcares extraídos en función de la madera seca hidrolizada.

Exp No	L.R. (l)	Ms (g)	Masa (%)						
			Glucosa	Xilosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa	Hexosas	Total
1	0,38	149,087	0,806	1,213	0,798	0,913	2,274	3,878	6,004
2	0,38	150,147	1,501	2,390	1,268	1,083	4,014	6,784	10,257
3	0,37	150,091	1,337	1,977	1,149	0,994	3,551	6,037	9,008
4	0,40	150,091	1,957	2,885	1,309	1,102	4,657	7,923	11,910
5	0,36	149,950	0,309	0,398	0,409	0,744	0,649	1,367	2,509
6	0,37	149,404	0,976	1,598	1,021	0,969	2,634	4,632	7,199
7	0,36	149,774	1,545	2,196	1,200	0,923	4,194	6,939	10,058
8	0,35	149,783	2,961	1,767	1,010	0,713	3,510	7,480	9,960
9	0,36	149,756	0,457	0,661	0,521	0,748	1,064	2,042	3,451
10	0,36	149,617	0,898	1,623	1,053	1,034	2,656	4,608	7,265
11	0,37	149,488	1,903	2,683	1,207	1,011	4,502	7,612	11,306
12	0,38	149,313	2,341	2,175	1,188	0,835	3,851	7,380	10,391
13	0,35	150,056	1,708	2,535	1,171	0,993	4,050	6,929	10,458
14	0,37	150,231	1,771	2,630	1,272	1,037	4,240	7,282	10,950
15	0,35	150,074	1,624	2,370	1,089	0,941	3,940	6,653	9,964

Por el tipo de madera, rica en hemicelulosas C6, la concentración de azúcares de Glucosa, Galactosa y Manosa se agruparon en “Hexosas” para realizar el análisis estadístico de los datos junto con el valor de azúcares totales. Además estas azúcares, Hexosas, serán las fermentadas en la siguiente etapa por lo que hace sentido analizarlas por separado. Luego estos datos, hexosas y azúcares totales, se ajustaron a un modelo no lineal utilizando el método de mínimos cuadrados, en donde se minimiza la suma de los residuales al cuadrado entre los valores reales y la predicción del modelo. Los coeficientes del modelo de ecuación 3.2-1, se muestran en Tabla 4.2-3. El modelo fue analizado estadísticamente en los siguientes parámetros estadísticos, R^2 que es el porcentaje de variación de la respuesta explicada por el modelo, Q^2 que es el porcentaje de variación predicho por el modelo de acuerdo a una validación cruzada, MV que indica cuan válido es el modelo comparando los errores de éste con el error puro y finalmente la reproducibilidad que es la variación de la respuesta bajo las mismas condiciones (error puro) frecuentemente en puntos centrales, comparado con el total de la variación de la respuesta.

Tabla 4.2-3 Coeficientes escalados y no escalados del modelo, referido a hexosas y azúcares totales

Coeficientes	Interacción	Valor no escalado		Valor escalado	
		Hexosas	Total	Hexosas	Total
a	Cte.	-110,2300	-174,6310	6,9547	10,4573
b	Ac.	17,8052	29,5801	1,0748	1,4684
c	T	0,2482	0,3823	0,7040	0,9445
d	Temp	1,2160	1,9525	2,0953	2,6614
e	Ac.*Ac.	-2,2103	-3,6687	-0,5526	-0,9172
f	t*t	-0,0003	-0,0003	-0,2466	-0,2454
g	Temp*Temp	-0,0032	-0,0053	-1,2976	-2,1087
h	Ac.*t	-0,0170	-0,0225	-0,2550	-0,3378
i	Ac.*Temp	-0,0681	-0,1197	-0,6810	-1,1970
j	t*Temp	-0,0012	-0,0020	-0,6995	-1,1823

El valor de los parámetros estadísticos es bastante bueno ya que para todos son cercanos a 1, esto indica para R^2 que los datos experimentales se ajustan al modelo el 99,3% y 98,5% de las veces para Hexosas y Azúcar Total respectivamente. Por otra parte el valor de reproducibilidad (que debe ser mayor que 0,5) y Validación del modelo (que debe ser mayor a 0,25) son bastante altos, lo que analizado en conjunto con R^2 indica que el modelo es robusto, que representa la información experimental y que el error que tiene es mucho menor al error puro o intrínseco del trabajo de laboratorio.

Tabla 4.2-4 Parámetros estadísticos del ajuste del modelo, Hexosas y Total

Respuesta	R^2	R^2 Adj.	Q2	Val. Modelo	Reproducibilidad
Hexosas	0,993	0,980	0,929	0,871	0,977
Total	0,985	0,957	0,812	0,762	0,970

La distribución de los residuales también fue analizada y se muestra en figura 4.2-1. En ella se distingue que los residuales se distribuyen normalmente en torno a 0 y en forma aleatoria. Además no existen puntos fuera del rango permitido ($\pm 4s$) lo que indica que no deben eliminarse puntos experimentales para calcular el modelo, ya que todos son representados realmente por el mismo.

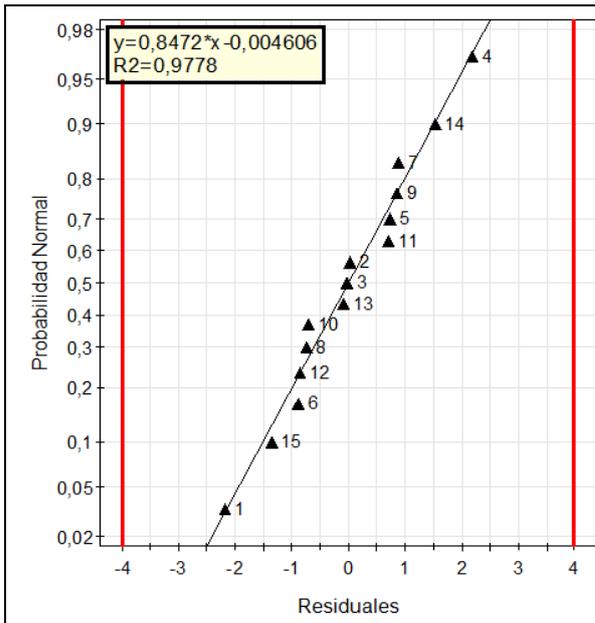


Figura 4.2-1a Distribución normal de los residuos para el modelo de hexosas.

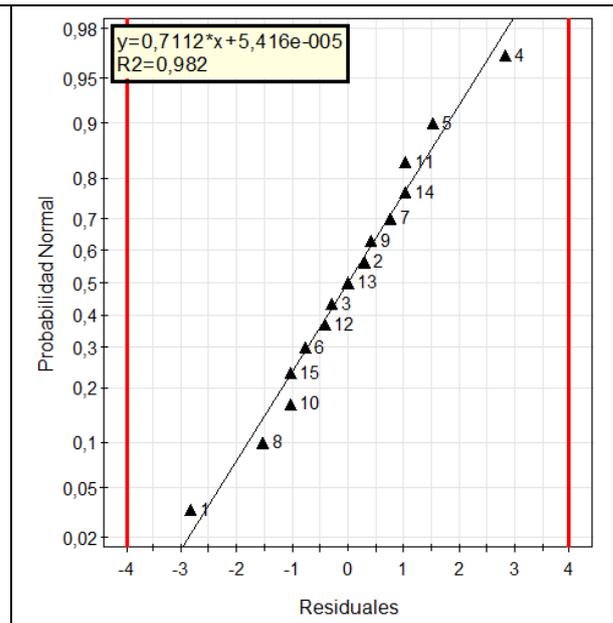


Figura 4.2-1b Distribución normal de los residuos para el modelo de azúcar total.

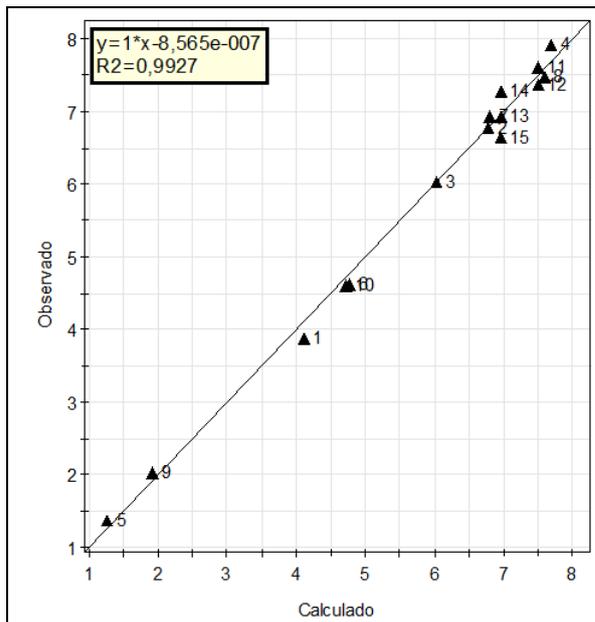


Figura 4.2-2a Distribución de resultados observados y calculados para el modelo de hexosas.

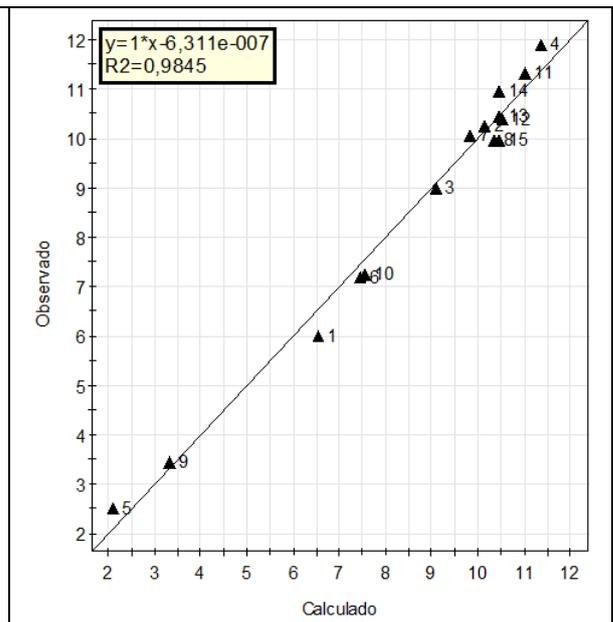


Figura 4.2-2b Distribución de resultados observados y calculados para el modelo de azúcar total

La figura 4.2-2 muestra gráficamente el ajuste de los datos experimentales con el modelo predictivo calculado. Los datos observados y calculados se agrupan aleatoriamente en torno a una línea de 45°, lo que indica que el modelo no es sesgado y representa bien la data experimental. Se debe notar que para el caso del análisis de hexosas, como para el caso de azúcar total, 9 de las 15 extracciones

efectuadas logran retirar entre 6% y 8% de hexosas y entre 10% y 12% de azúcar total, valores que se encuentran cerca del óptimo encontrado, 7,83% y 11,12% respectivamente (ver figura 4.2-4c y f).

Al analizar los coeficientes escalados se puede ver que la variable que más influye en la extracción de hexosas y azúcar total de forma positiva es la temperatura, luego la concentración de ácido y finalmente el tiempo. Todas las interacciones entre dichas variables influyen de manera negativa y sirven básicamente para ajustar el modelo. El valor escalado de las interacciones y su variabilidad se muestran en figura 4.2-3.

La influencia de temperatura, concentración de ácido y tiempo de hidrólisis concuerda con lo reportado por otros investigadores en donde indican que a medida que se aumentan estos parámetros, la remoción de azúcares (hexosas y pentosas) es mayor (ie, CHIRAT, 2009). Sin embargo no es lineal todo el tiempo ya que existe un punto en donde hexosas y pentosas comienzan a degradarse inhibidores como el hidroximetilfurfural y furfural respectivamente.

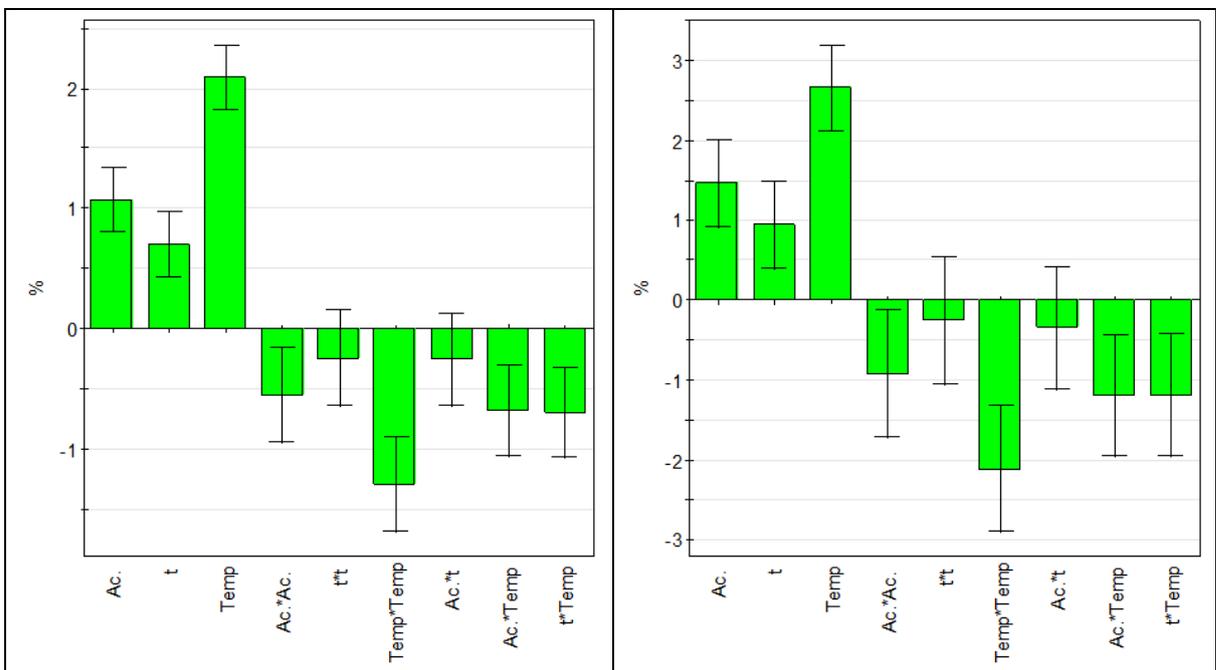


Figura 4.2-3a Coeficientes obtenidos para el modelo de hexosas.

Figura 4.2-3b Coeficientes obtenidos para el modelo de azúcar total

En la primera parte de este estudio no se consideró medir la concentración de inhibidores ya que al medir la concentración de azúcares se sabe indirectamente

si se están degradando a inhibidores ya que dicha concentración comienza a disminuir (AL-DAJANI, 2009).

La figura 4.2-4 muestra la superficie respuesta obtenida por temperatura estudiada del modelo para hexosas y azúcar total. En ella se puede ver que para la temperatura de 130°C no se alcanza a lograr el óptimo de extracción el cual estaría en torno a 6% para hexosas y 9% para azúcar total.

Para la temperatura de 150° tampoco es claro si se logra el óptimo pero extrapolando al igual que en el caso de la temperatura de 130°C el óptimo en esas condiciones se lograría en torno al 7,6% para hexosas y 11,0% para azúcar total, resultados bastante similares respecto a los logrados para la temperatura de 170°C en donde se obtuvieron 7,8% y 11,1% de extracción para hexosas y azúcar total respectivamente (Los valores óptimos se incluyen en figura 4.2-4). Para haber logrado un óptimo de extracción claro en las temperaturas de 130°C y 150°C, se debería haber aumentado la concentración de ácido y/o el tiempo de hidrólisis.

Si se analizan las superficies de respuesta de hexosas y azúcar total a 170°C, es claro que el óptimo de las dos no es el mismo, siendo las condiciones óptimas de temperatura y tiempo en la extracción de hexosas superiores a los obtenidos para azúcar total. Si tomamos en cuenta que la diferencia entre azúcar total y hexosas nos entrega el porcentaje de extracción de pentosas se puede inferir que para la condición óptima de extracción de hexosas ya se ha generado una degradación de las pentosas extraídas y por esto la concentración de azúcar total en dicho punto es menor. A lo anterior también pueden sumarse 2 posibles efectos; el primero es que quizás se requiere una condición de hidrólisis más agresiva para retirar las hexosas provenientes de las hemicelulosas, ó que se han comenzado a degradar los Glucanos que componen la celulosa y por esto se ve incrementado el porcentaje de hexosas removidas, mientras que se van degradando las pentosas a otros compuestos.

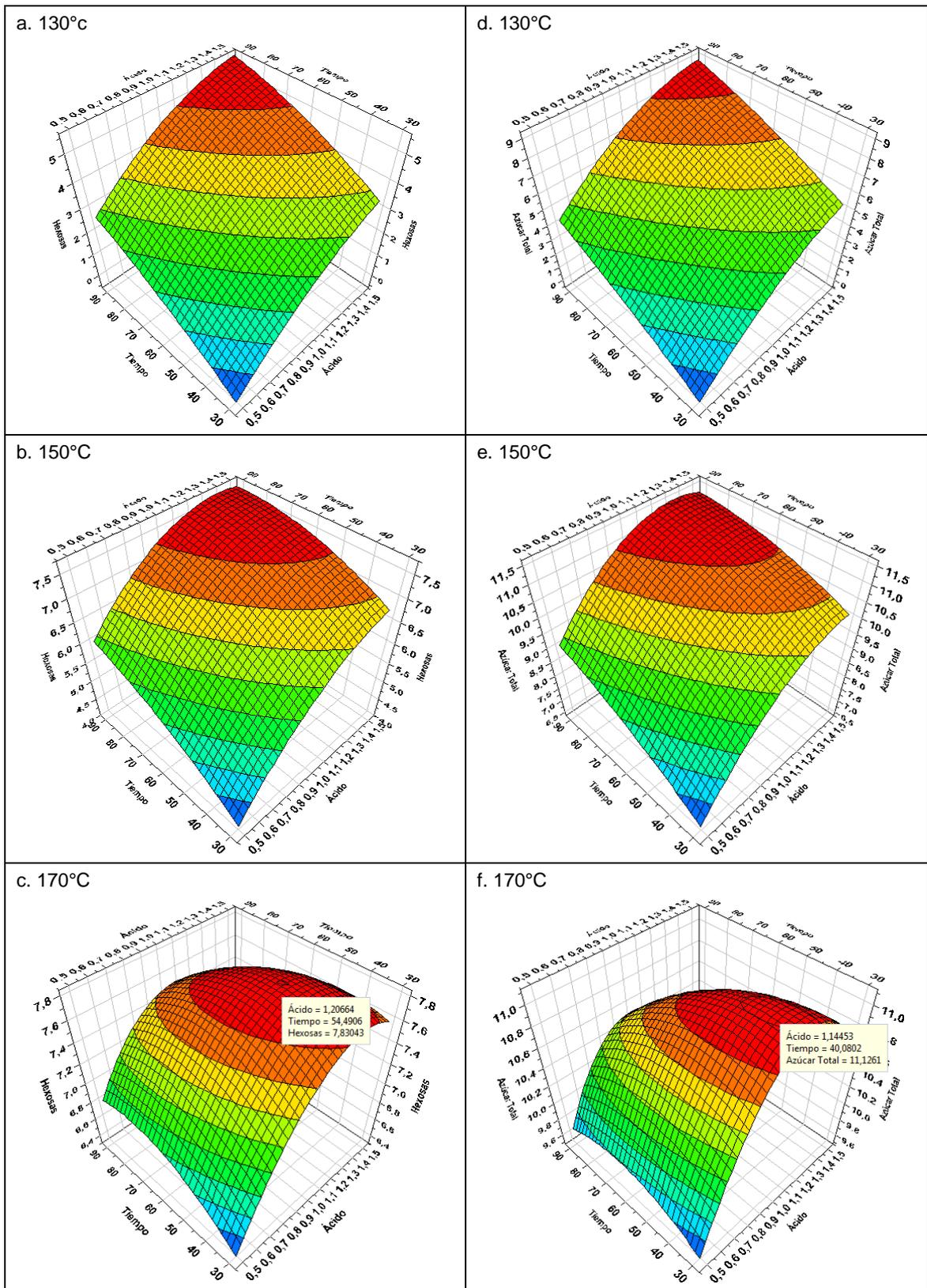


Figura 4.2-4 Superficie respuesta del modelo de hexosam a temperatura a. 130°C, b. 150°C, c. 170°C y para el modelo de Azúcar total a temperatura d. 130°C, e. 150°C y f. 170°C

Debido a que experimentalmente no se pudieron determinar las condiciones de hidrólisis óptimas a 130°C y 150°C, se toma el punto óptimo de hexosas a 170°C como el tratamiento que maximiza la extracción de azúcares C6 que serán fermentadas para producir etanol. La razón es que aun cuando se podrían extrapolar las ecuaciones para obtener el óptimo en las temperaturas de 130°C y 150°C estos puntos quedarían fuera del trabajo experimental realizado. Utilizando la ecuación del modelo y fijando la temperatura a 170°C se determinó que las condiciones que maximizan la extracción de hexosas es la mostrada en tabla 4.2-5. Además se fijó una segunda condición de hidrólisis que extrae la mitad de hexosas que el tratamiento óptimo. Para ello se decidió dejar fijos los parámetros de tiempo, concentración de ácido y sólo variar la temperatura de hidrólisis (tabla 4.2-5).

Tabla 4.2-5 Parámetros de hidrólisis para lograr una remoción alta y media de hexosas.

Nivel de extracción	Ac. (%)	t (min)	Temp. (°C)	Hexosas Esperado (%)
Alto	1,2	54	170	7,8 ± 0,5
Medio	1,2	54	130	3,9 ± 0,5

En las 2 condiciones de operación de tabla 4.2-5 se realizaron 60 hidrólisis en total para obtener licor y madera suficiente para realizar la fermentación (producir Bioetanol) y el pulpaje de las maderas con extracción de hemicelulosa en 2 niveles. El análisis de azúcares en estas condiciones sirvió para validar el modelo y de esta forma continuar con la fermentación de éstas a etanol. Los resultados de dichas extracciones se muestran en tabla 4.2-6.

Tabla 4.2-6 Concentración de azúcares en Licor de extracción, para las condiciones estudiadas.

Nivel de extracción	Condiciones de Hidrólisis			Concentración de azúcares (g/l)				
	Ácido	Tiempo	Temp.	Glucosa	Xilosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa
Alto	1,20	54	170	9,80	8,80	4,00	3,20	16,40
Medio	1,20	54	130	3,49	6,22	3,70	3,55	9,28

En tabla 4.2-7 se muestran los porcentajes de remoción de azúcares referidos a la madera seca hidrolizada. Además se incluyen los contenidos de hexosas y azúcar total obtenidos. La concentración de hexosas determinada en

ambas condiciones se encuentra dentro del rango predicho por el modelo estadístico, siendo levemente menor al promedio esperado para la condición de alta remoción de hexosas y un poco mayor para la condición de remoción media. Lo anterior valida el comportamiento determinado a través del modelo estadístico ya que permite predecir dentro del error permisible, la concentración de hexosas y azúcar total que puede ser retirada variando las condiciones de operación estudiadas.

Tabla 4.2-7 Porcentaje de azúcares extraídos en función de la madera seca hidrolizada.

Nivel de extracción	L.R. (l)	Ms (g)	Masa (%)						
			Glucosa	Xilosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa	Hexosas	Total
Licor 170°C	10,53	4269,78	2,416	2,169	0,986	0,789	4,043	7,44	10,40
Licor 130°C	10,10	4189,50	0,841	1,500	0,892	0,856	2,237	3,97	6,33

4.2.2. Pérdida de madera durante proceso de hidrólisis y su caracterización.

El impacto de la hidrólisis ácida en la pérdida de madera a las diferentes condiciones estudiadas depende fuertemente, en orden de importancia, de la concentración de ácido, temperatura y finalmente del tiempo a la temperatura de trabajo. En tabla 4.2-8 se muestran los porcentajes de masa removida respecto a la madera seca alimentada para cada condición de hidrólisis.

Tabla 4.2-8 Pérdida de madera durante hidrólisis ácida, para las condiciones estudiadas.

Exp No	Condiciones de Hidrólisis			Pérdida de madera (%)
	Ácido	Tiempo	Temp.	
1	0,50	30	150	7,41
2	1,50	30	150	14,45
3	0,50	90	150	11,29
4	1,50	90	150	16,51
5	0,50	60	130	7,04
6	1,50	60	130	14,39
7	0,50	60	170	13,90
8	1,50	60	170	17,30
9	1,00	30	130	8,97
10	1,00	90	130	12,44
11	1,00	30	170	13,63
12	1,00	90	170	18,79
13	1,00	60	150	12,80
14	1,00	60	150	13,39
15	1,00	60	150	14,54

El análisis estadístico de los datos se llevo a cabo de forma análoga al realizado para el caso del contenido de hexosas y azúcar total. El comportamiento de la pérdida de madera también se ajustó a un modelo matemático y se determinaron los coeficientes respectivos, los cuales se muestran en tabla 4.2-9 y figura 4.2-5.

Tabla 4.2-9 Coeficientes escalados y no escalados del modelo, referido a pérdida de madera.

Coeficientes	Interacción	Valores	
		Escalado	No Escalado
a	Cte.	13,578	-12,7502
b	Ac.	2,8779	28,2324
c	T	1,81965	0,0424899
d	Temp	2,59815	-0,046711
e	Ac.*Ac.	-0,732449	-2,9298
f	t*t	-0,43095	-0,00047883
g	Temp*Temp	0,310651	0,00077663
h	Ac.*t	-0,453001	-0,0302001
i	Ac.*Temp	-0,987	-0,0987
j	t*Temp	0,423301	0,0007055

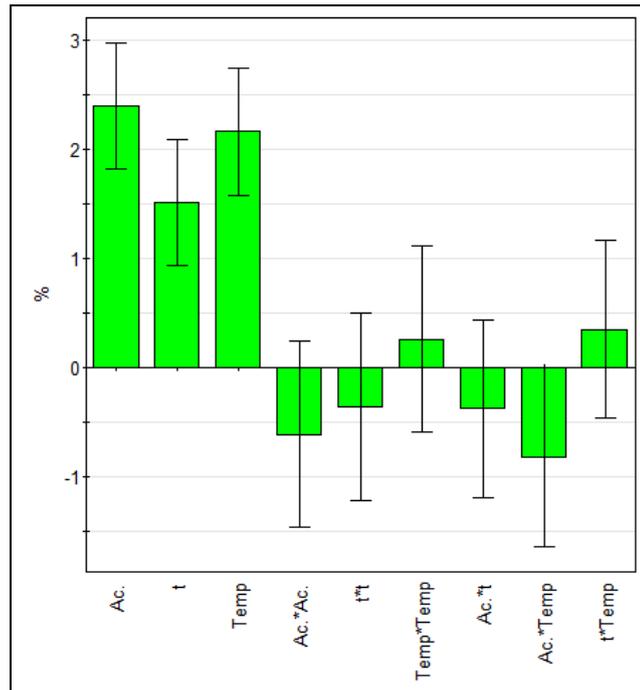


Figura 4.2-5 Coeficientes obtenidos para el modelo de pérdida de madera

Al analizar los coeficientes escalados se identifica que la variable más influyente en la pérdida de madera es la concentración de ácido, luego la temperatura y finalmente el tiempo. Al igual que para el modelo de azúcares las interacciones entre dichas variables sirven básicamente para ajustar el modelo.

Tabla 4.2-10 Parámetros estadísticos del ajuste del modelo de pérdida de madera

Respuesta	R ²	R ² Adj.	Q2	Val. Modelo	Reproducibilidad
Pérdida de madera	0,981	0,948	0,839	0,903	0,931

El valor de los parámetros estadísticos mostrado en tabla 4.2-10 es bueno, al igual que en el caso del modelo de azúcares, ya que todos son cercanos a 1, por lo que el modelo representa la información experimental y el error que posee es mucho menor al error puro o intrínseco del trabajo de laboratorio.

La distribución de los residuales y el ajuste de los datos experimentales del modelo, mostrado en figura 4.2-6. se encuentran dentro de los rangos aceptados ya que los residuales se distribuyen normalmente en torno a 0 y en forma aleatoria, no existiendo puntos fuera del rango permitido ($\pm 4s$), mientras que los datos

observados y calculados se agrupan aleatoriamente en torno a una línea de 45°, lo que indica que el modelo no es sesgado y representa bien la data experimental.

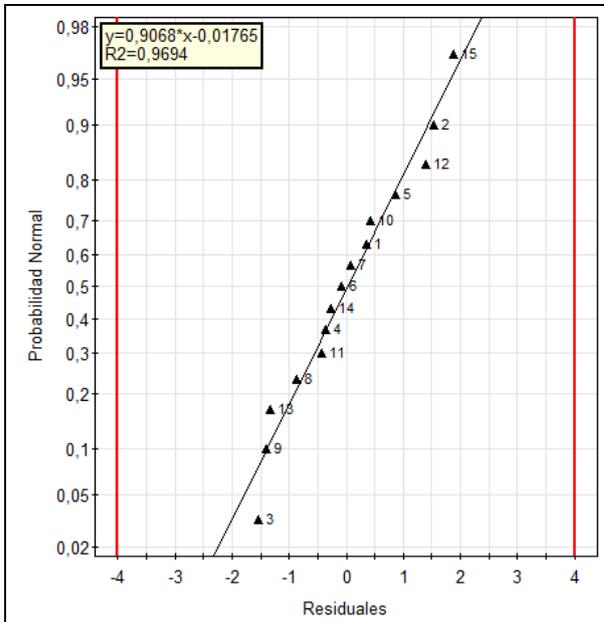


Figura 4.2-6a Distribución normal de los residuos para el modelo pérdida madera

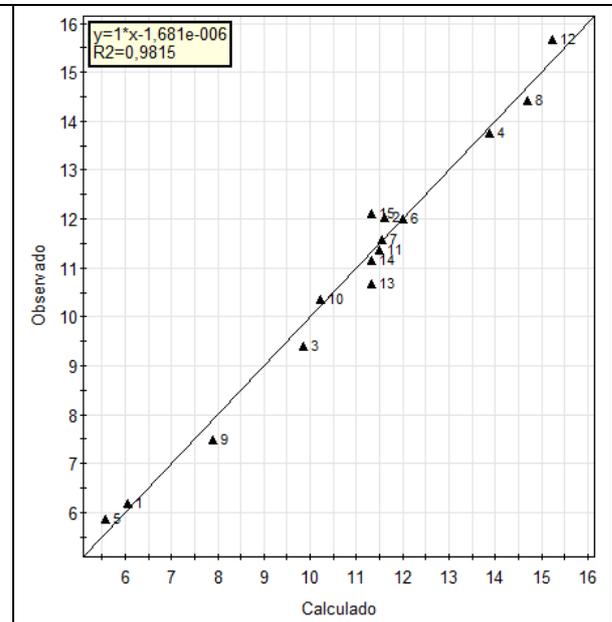


Figura 4.2-6b Distribución de resultados observados y calculados para el modelo de pérdida de madera

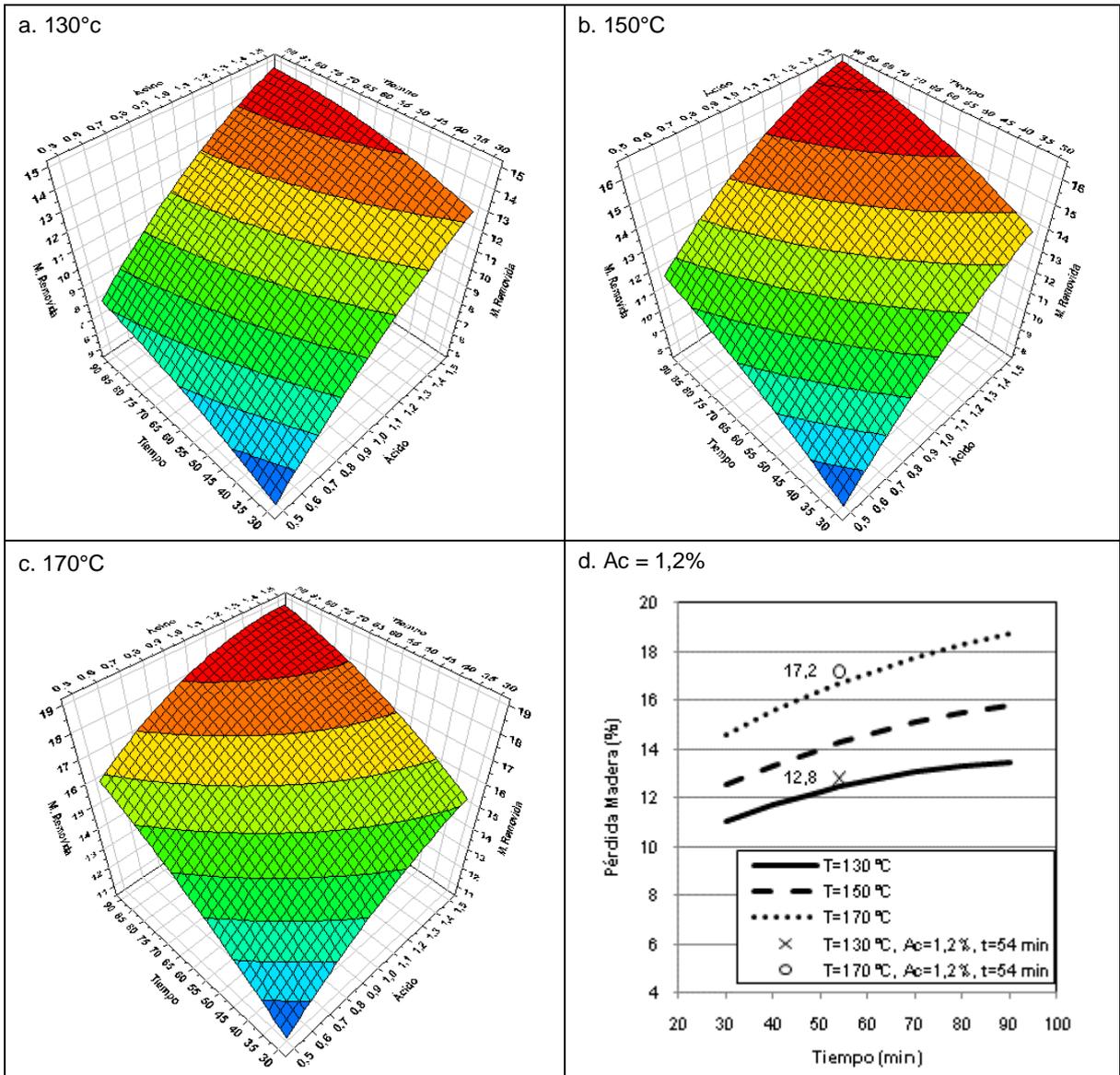


Figura 4.2-7 Superficie respuesta de pérdida de madera a temperatura: a. 130°C, b. 150°C, c. 170°C y d. Curvas predichas por el modelo y valores experimentales en hidrólisis con ácido = 1,2%.

El modelo fue verificado experimentalmente a partir de los datos de pérdida de madera en las condiciones de hidrólisis que posteriormente pasaron a fermentación y pulpaje. La tabla 4.2-11 muestra los resultados esperados (calculados a partir del modelo) y los obtenidos experimentalmente, en donde se observa que los valores de laboratorio se ajustan a la predicción del modelo., mientras que en la figura 4.2-7 se muestran las superficies respuesta obtenidas del modelo matemático y las curvas de pérdida de madera para la hidrólisis a concentración de ácido 1,2% predicho por el modelo y los datos experimentales obtenidos.

Tabla 4.2-11 Verificación experimental del modelo matemático de pérdida de madera

Nivel de extracción	Ac. (%)	t (min)	Temp. (°C)	Pérdida de Madera (%)	
				Esperado	Real
Alto	1,2	54	170	16,7 ± 1,3	17,2
Medio	1,2	54	130	12,5 ± 1,3	12,8

A medida que las condiciones de hidrólisis son más agresivas se logra una remoción de madera mayor, pero a medida que aumenta el tiempo ésta se comporta de manera asintótica, lo que significa que cuesta más hidrolizar los componentes de la madera ó que la cantidad de material disponible para retirar en dichas condiciones de hidrólisis disminuye. Esto concuerda con lo publicado por otros autores como AL-DAJANI, 2009 y FREDERICK, 2008.

La madera hidrolizada fue caracterizada químicamente para determinar cómo variaron sus componentes respecto a la madera sin hidrolizar (Control). La tabla 4.2-12 muestra la composición química de la madera control y las sujetas a hidrólisis ácida, en la cual se observa que la pérdida de los componentes de cadenas laterales de hemicelulosas son los que se remueven más fácilmente, éstos son: arabinanas, rhamnosanos, grupos glucurónicos, galacturónicos y grupos acetyl, ya que son los más propensos a ser hidrolizados (su composición en la madera hidrolizada está bajo el límite de detección del análisis).

Tabla 4.2-12 Caracterización química de madera de *Pinus radiata*: Control, hidrolizada a 130°C y 170°C.

Componente	Control	130°C	170°C
Glucanos	42,54	48,81	52,07
Hemicelulosas	27,13	17,11	8,97
Manano	10,73	9,65	5,40
Xilano	6,53	4,49	1,82
Galactano	2,82	1,69	0,53
Arabinano	2,21	<0,09	<0,09
Rhamnosano	0,48	<0,3	<0,3
Grupos Acetyl	1,51	<0,07	<0,07
Grupos Glucurónicos	1,42	<0,3	<0,3
Grupos Galacturónicos	1,42	<0,3	<0,3
Lignina	27,61	31,54	36,31
Extraíbles en Acetona	2,30	2,50	2,60
Cenizas	0,42	0,04	0,06

El contenido de glucanos, lignina y extraíbles aumenta porcentualmente a medida que disminuye el contenido de hemicelulosas (ver figura 4.2-8). Las cenizas también disminuyen ya que la hidrólisis ácida extrae los metales de la madera, proceso conocido y utilizado industrialmente no sólo para los metales sino que también para los ácidos hexenurónicos que se producen durante el proceso de cocción.

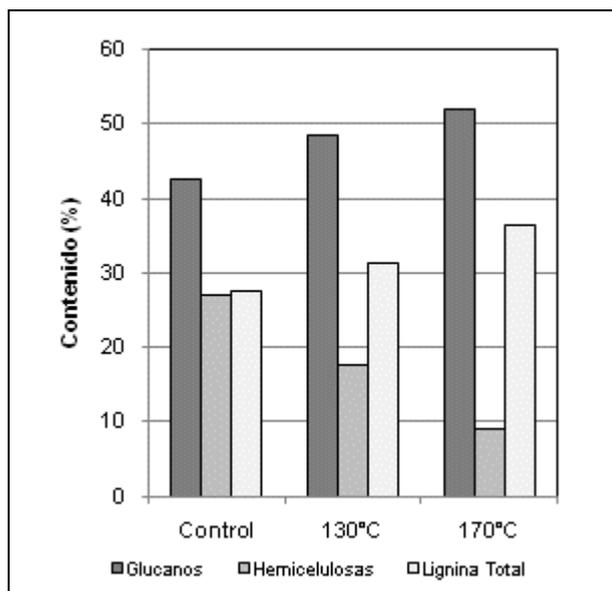


Figura 4.2-8 Contenido de Glucanos, Hemicelulosa y Lignina en madera control e hidrolizadas

Al hacer un balance de la pérdida de carbohidratos de la madera como consecuencia de la hidrólisis ácida aplicada, surgen inconsistencias en la cantidad de Glucanos extraídos a partir de lo calculado entre los análisis de madera y licores. Lo esperado es que la extracción de carbohidratos calculado a partir de los análisis de madera sea igual o superior a los determinados en los licores, debido a que en los licores pueden ocurrir reacciones de degradación de los azúcares generando otros compuestos, como furfural, hidroximetilfurfural, ácido fórmico, levulínico, etc. Lo anterior puede deberse a un problema en la determinación analítica, sin embargo los resultados entregan una tendencia coherente con lo reportado en bibliografía.

Con los datos de tabla 4.2-13 se puede determinar la cantidad de carbohidratos retirada en función del contenido inicial de la madera, no tomando en cuenta los Glucanos. La figura 4.2-8 muestra dichos resultados, en donde se ve que la mayoría de las hemicelulosas removidas son xilanos y luego manosas. La

remoción total de hemicelulosas respecto a las contenidas en la madera inicial es de 38 y 71 % para la hidrólisis a 130°C y 170°C respectivamente.

Tabla 4.2-13 Pérdida de carbohidratos por diferencia entre madera control e hidrolizada (Δ Madera), cantidad de carbohidratos encontrada en licores (C_L) y diferencia entre la pérdida en madera y lo determinado en licores (Δ ML)

Componente (g)	130°C			170°C		
	Δ Madera	C_L	Δ ML	Δ Madera	Licor	Δ ML
Glucanos	0,00	0,76	-0,76	0,29	2,17	-1,89
Manano	2,32	2,01	0,31	6,35	3,64	2,71
Xilano	2,62	1,32	1,30	5,06	1,91	3,15
Galactano	1,35	0,80	0,55	2,39	0,89	1,51
Arabinano	2,13	0,75	1,38	2,14	0,69	1,44
Total	8,42	5,65	-	16,22	9,30	-

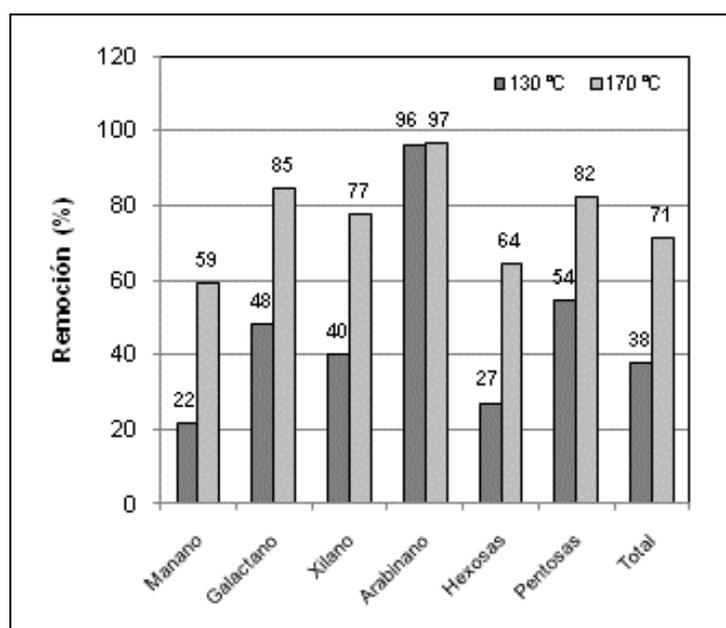


Figura 4.2-8 Remoción de hemicelulosas causado por hidrólisis ácida 130°C y 170°C

4.3. Concentración de licores de hidrólisis, y post hidrólisis de éstos a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.

Los licores obtenidos en las hidrólisis a condiciones ($A_c = 1,2\%$, $t = 54$ min y Temp. = 130 y 170°C) presentados en tabla 4.2-6, se concentraron para lograr un

contenido de hexosas mayor a 70 (g/l). Éstos se sometieron a evaporación en equipo rotavapor a temperatura 35°C y bajo vacío. Bajo estas condiciones se logra evaporar agua, ácidos acético, fórmico, furfural y en menor cantidad hidroximetilfurfural. El ácido levulínico no evapora por su alto punto de ebullición. En figura 4.3-1a se presenta los puntos de ebullición de ácidos y furfural a diferentes presiones. El porcentaje de reducción de inhibidores en la etapa de concentración se muestra en figura 4.3-1b. No se encontró información sobre la temperatura de ebullición para el hidroximetilfurfural,

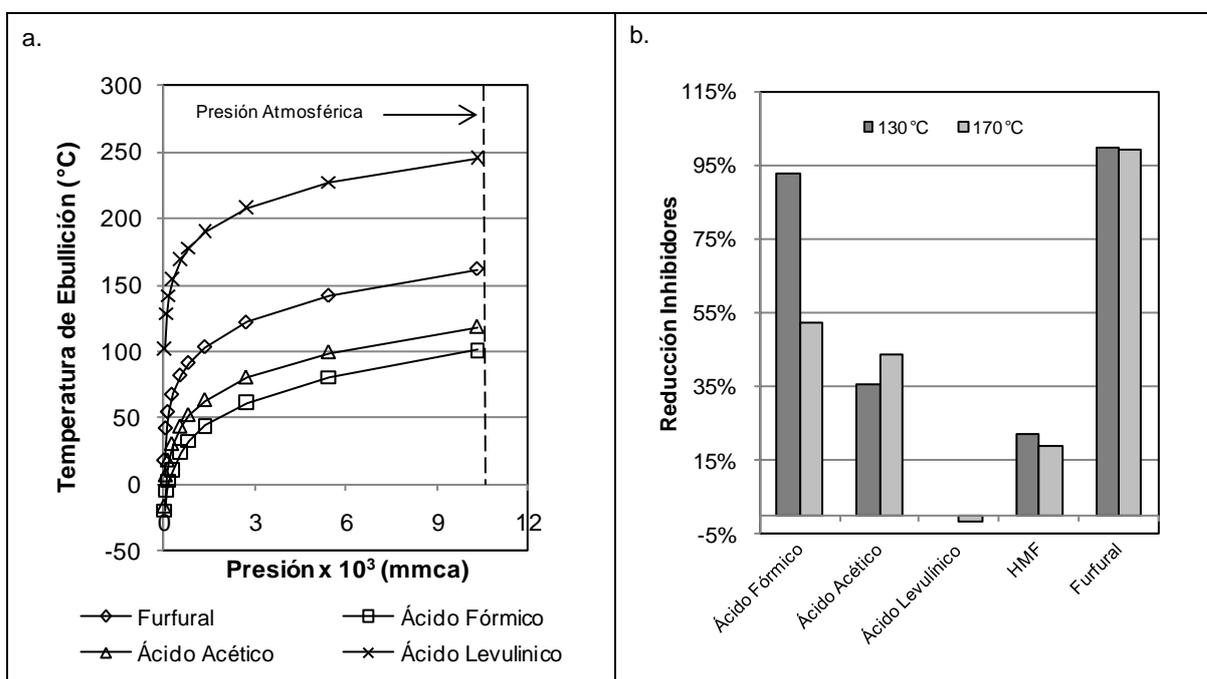


Figura 4.3-1 a. Puntos de ebullición de ácidos y furfural, b. Reducción de inhibidores en Licor obtenido a Temp.=130° y 170°C debido a evaporación en el proceso de concentración

Luego de concentrados los licores se realizó una post hidrólisis a diferentes condiciones (sin ácido, S/H⁺, con 2%H⁺ y 4%H⁺ v/v de H₂SO₄) con la finalidad de reducir la mayor cantidad de oligómeros a monómeros fermentables, cuantificando además los inhibidores formados.

En tabla 4.3-1 se muestran las concentraciones de inhibidores obtenidos del análisis del licor de hidrólisis a 130°C, mientras que en tabla 4.3-2 los resultados correspondientes al licor de hidrólisis a 170°C. En dichas tablas se incluye una columna llamada inicial en donde se muestran las concentraciones de licor obtenido de la hidrólisis de la madera y otra llamada inicial multiplicada por una constante, la cual corresponde al número de veces que se concentró el licor (5,38 para el licor

obtenido a 170°C y 10,1 para el obtenido a 130°C). Lo anterior se hizo para mostrar numéricamente la cantidad de inhibidores que se pierden durante la concentración debido a evaporación.

Tabla 4.3-1 Concentración de inhibidores en licor inicial obtenido a T=130°C, concentrado y concentrado con post hidrólisis realizada con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.

Compuesto	Unidades	Inicial	Inicial*10,10	Conc.	P.H. S/H ⁺	P.H. 2%H ⁺	P.H. 4%H ⁺
Ácido Fórmico	mmol/l	43,4	438,8	31,0	89,9	157,7	235,6
	g/l	2,0	20,2	1,4	4,1	7,3	10,8
Ácido Acético	mmol/l	24,3	245,6	158,9	216,1	203,6	235,6
	g/l	1,5	14,7	9,5	13,0	12,2	14,1
Ácido Levulínico	mmol/l	0,0	0,0	0,0	3,4	13,2	30,2
	g/l	0,0	0,0	0,0	0,4	1,5	3,5
HMF	mmol/l	0,7	6,6	5,1	9,3	8,1	8,8
	g/l	0,1	0,8	0,6	1,2	1,0	1,1
Furfural	mmol/l	2,1	21,0	0,0	12,6	27,8	43,2
	g/l	0,2	2,0	0,0	1,2	2,7	4,2

Conc. Licor Concentrado
P.H. = Post hidrólisis

Tabla 4.3-2 Concentración de inhibidores en licor inicial obtenido a T=170°C, concentrado y concentrado con post hidrólisis realizada con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.

Compuesto	Uni.	Inicial	Inicial*5,38	Conc.	P.H. S/H ⁺	P.H. 2%H ⁺	P.H. 4%H ⁺
Ácido Fórmico	mmol/l	91,2	490,9	235,3	354,6	394,6	469,6
	g/l	4,2	22,6	10,8	16,3	18,2	21,6
Ácido Acético	mmol/l	66,6	358,4	201,8	182,8	167,4	183,8
	g/l	4,0	21,5	12,1	11,0	10,1	11,0
Ácido Levulínico	mmol/l	9,5	51,0	51,9	61,7	91,2	123,2
	g/l	1,1	5,9	6,0	7,2	10,6	14,3
HMF	mmol/l	13,3	71,7	58,3	54,5	24,4	12,5
	g/l	1,7	9,0	7,4	6,9	3,1	1,6
Furfural	mmol/l	18,7	100,8	0,6	9,7	18,7	27,0
	g/l	1,8	9,7	0,1	0,9	1,8	2,6

Conc. Licor Concentrado
P.H. = Post hidrólisis

Luego, al efectuar la post hidrólisis de los licores ya concentrados, se producen cambios en las concentraciones de los compuestos presentes debido a las reacciones que ocurren. Como se indica en bibliografía, los azúcares pueden ser degradados a furfural e hidroximetilfurfural, los cuales son formados a partir de pentosas y hexosas respectivamente. A su vez el hidroximetilfurfural puede degradarse formando ácido levulínico y ácido fórmico, mientras que éste último también puede generarse a partir de la degradación del furfural bajo condiciones

ácidas y de alta temperatura. El ácido acético se libera por la hidrólisis de los grupos acetil provenientes de las hemicelulosas (Larsson et al., 1999).

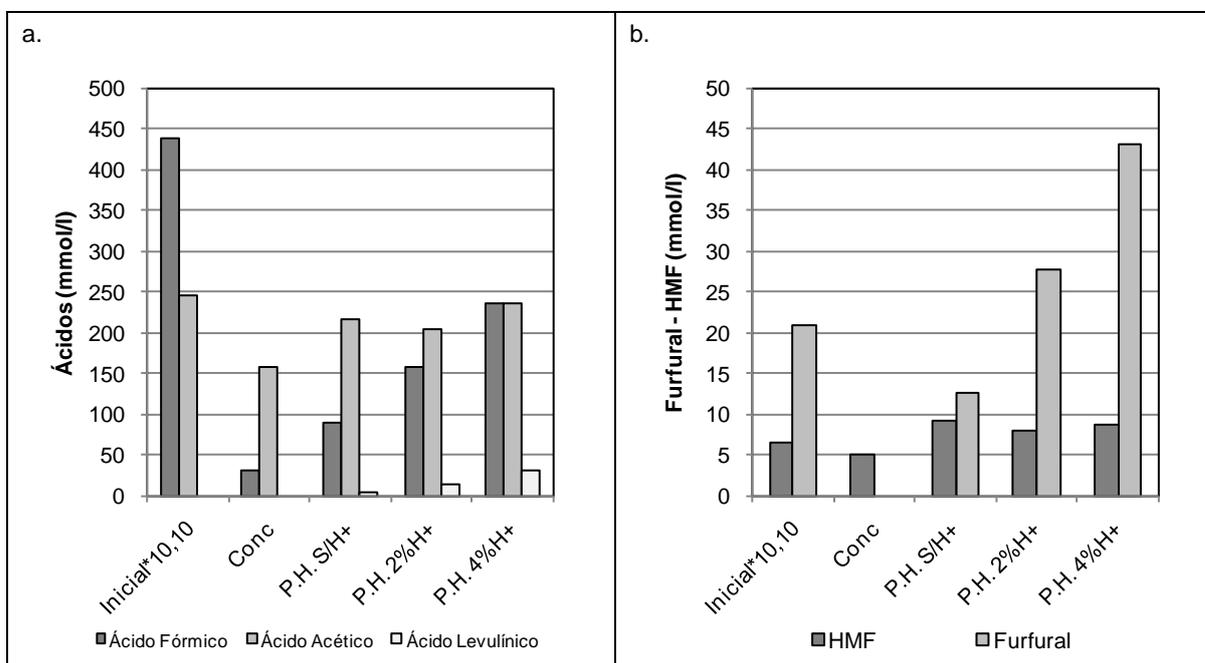


Figura 4.3-2 Comportamiento de inhibidores en Licor obtenido a Temp.=130°, Ac.=1,2% y t = 54 min para licor inicial, concentrado y concentrado más post hidrolizado a diferentes concentraciones de ácido (v/v): a. Concentración de ácidos, b. Concentración de furfural y 5-Hidroximetilfurfural.

Tomando en cuenta lo anterior y analizando las figuras 4.3-2 y 4.3-3 se observa que el ácido acético aumenta levemente a medida que se incrementa la concentración de ácido sulfúrico en las post hidrólisis del licor obtenido a 130°C, mientras que para el licor obtenido a 170°C se mantiene prácticamente constante. Esto puede deberse a que en el licor obtenido a 130°C aún quedan grupos acetil unidos a las cadenas de hemicelulosa los cuales son hidrolizados formando ácido acético, mientras que en el licor de 170° ya no estarían presentes en las hemicelulosas.

El ácido fórmico aumenta en los dos licores a medida que la post hidrólisis se hace más agresiva, el cual proviene de la degradación de hidroximetilfurfural y furfural. Las concentraciones iniciales de furfural son bastante diferentes siendo 5 veces mayor en el licor de 170°C. Esto indica que gran cantidad de pentosas son degradadas a furfural en la hidrólisis de madera a 170°C, y que luego de la concentración, en donde se evapora prácticamente el 99% del furfural, las pentosas aun presentes en el licor generan furfural y posteriormente, debido al medio ácido,

se degrada a ácido fórmico. Por otra parte el licor de 130°C genera gran cantidad de furfural a medida que se hace más intensa la post hidrólisis, llegando a tener en la condición de 4% H^+ el doble de furfural que el determinado en el licor de 170°C, lo que implica que se está viendo favorecida la reacción de pentosas a furfural y no la de furfural a ácido fórmico.

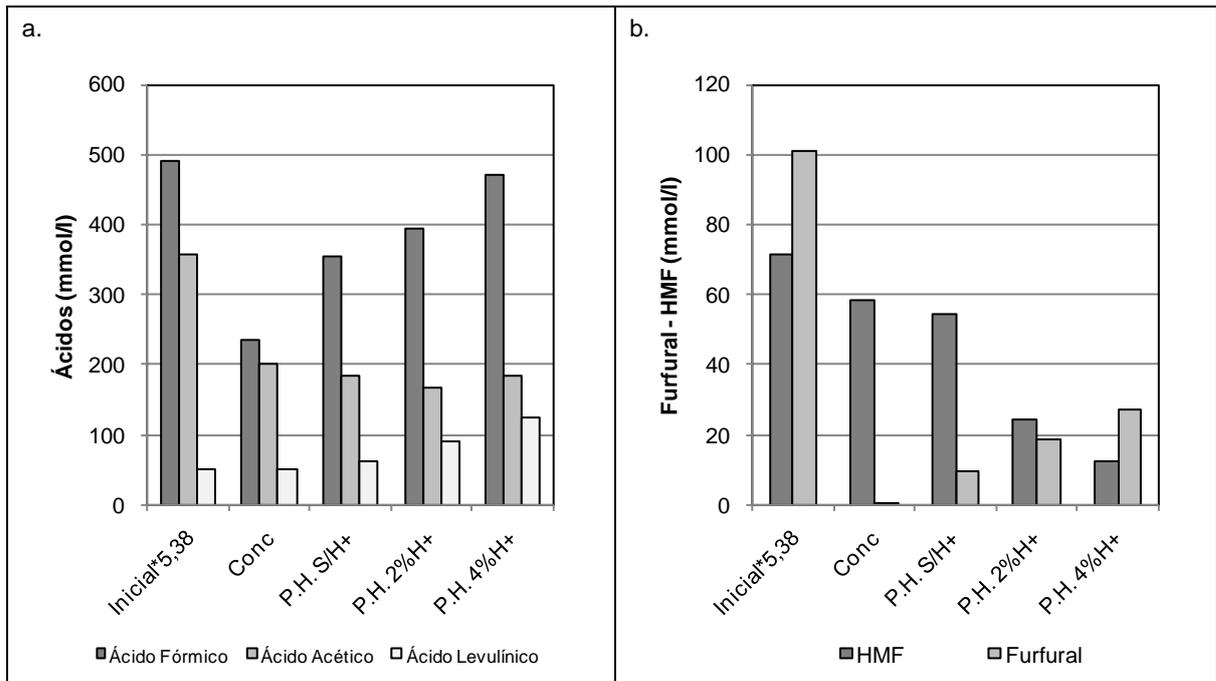


Figura 4.3-3 Comportamiento de inhibidores en Licor obtenido a Temp.=170°, Ac.=1,2% y t = 54 min para licor inicial, concentrado y concentrado más post hidrolizado a diferentes concentraciones de ácido (v/v): a. Concentración de ácidos, b. Concentración de furfural y 5-Hidroximetilfurfural.

La disminución de hidroximetilfurfural observada en el licor de 170°C explica también la gran cantidad de ácido fórmico observada a medida que la post hidrólisis se hace más severa, efecto observado en un rango mucho menor en el licor de 130°C en donde la concentración de hidroximetilfurfural disminuye levemente. El aumento de ácido levulínico en el licor de 170°C y en menor medida en el licor de 130°C, también se debe a la degradación de hidroximetilfurfural.

4.4. Fermentación de licores

La fermentación se llevó a cabo a los 5 licores obtenidos desde los licores iniciales de la hidrólisis de madera a 130°C y 170°C, estos son inicial, concentrado, post hidrolizado sin ácido, post hidrolizado con 2% H^+ y 4% H^+ , siguiendo el

procedimiento indicado en 3.2.5. Por problemas experimentales no fue posible lograr la fermentación de los licores ni del cultivo control en el laboratorio, por lo anterior se realiza el cálculo de la producción de etanol a partir de rendimientos bibliográficos y de esta forma se determina la cantidad de etanol por tonelada de madera seca que podría obtenerse a partir de los licores obtenidos experimentalmente.

Tabla 4.4-1 Influencia de ácido acético, ácido fórmico, ácido levulínico, furfural y 5-hidroximetilfurfural en la fermentación de hexosas mediante levadura *Saccharomyces cerevisiae*. (LARSSON, 1999).

Compuesto	Uni.	1	2	3
Ácido Acético	mmol/l	80	80	80
	g/l	4,8	4,8	4,8
Ácido Fórmico	mmol/l	15	110	215
	g/l	0,7	5,5	9,9
Ácido Levulínico	mmol/l	5,2	80	200
	g/l	0,6	9,3	23,3
Ácidos Totales	mmol/l	100,2	270	495
	g/l	6,1	19,6	38,0
Furfural	mmol/l	5,2	26	12,5
	g/l	0,5	2,5	1,2
HMF	mmol/l	4	48	10
	g/l	0,5	6,0	1,26
Rendimiento Etanol	g/g	0,45	0,39	0,35
Productividad	g/lh	4,9	2,1	1,0

Estudios realizados por Larsson et al. 1999 indican que el contenido de ácidos hasta 100 mmol/l incrementa el rendimiento a etanol, por sobre este valor comienza a inhibir la reacción, siendo el ácido fórmico el más inhibitorio, luego el ácido levulínico y finalmente el ácido acético. Por otra parte el furfural y hidroximetilfurfural disminuyen la velocidad de reacción pero no afectan el rendimiento a etanol (productividad). La tabla 4.4-1 muestra el efecto en el rendimiento de etanol en función de las concentraciones de ácido acético, fórmico, levulínico, furfural y hidroximetilfurfural.

Para simular la producción de etanol que puede lograrse con los licores obtenidos en la hidrólisis de madera a 130°C y 170°C, se utilizará el licor inicial, ya que sólo se posee la concentración de azúcares en dicho licor. Además se asume que el proceso de concentración no produce cambios químicos en los azúcares ya que se realiza a baja temperatura, 35°C, por lo que se pueden calcular las

concentraciones de éstas en el licor concentrado. Luego con los contenidos de inhibidores del licor concentrado comparados con los datos de tabla 4.4-1, se determina el rendimiento de azúcares a etanol, considerando que sólo los ácidos inhiben la reacción y además, como no se tiene información del comportamiento inhibitorio de cada ácido por separado, se calculará el contenido de ácido total de tabla 4.4-1 para posteriormente realizar una interpolación de la data y determinar el rendimiento esperado al nivel de ácidos totales obtenidos experimentalmente.

La concentración inicial de hexosas también es importante ya que a bajas concentraciones la reacción no ocurre y a altas concentraciones se puede producir inhibición de la reacción por exceso de sustrato. Strehaiano et al., 1984, determinó que la concentración máxima antes de causar efectos inhibitorios en la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, en la fermentación de glucosa a etanol es 190 g/l, mientras que Ortiz, et al., 2010 indica como máximo 200 g/l.

La concentración de azúcares en los licores post hidrolizados no fue posible cuantificarla por problemas en la columna de plomo de equipo HPLC-IR, y en ellas si se espera que ocurran cambios debido a las variaciones de concentración de inhibidores, por lo que tampoco serán consideradas dentro del cálculo

La figura 4.4-1 muestra los rendimientos de etanol en función de la concentración de ácidos total que se indicó en tabla 4.4-1. En esta figura se incluyen además los rendimientos esperados para la concentración de ácidos determinadas en los licores obtenidos a 130°C y 170°C.

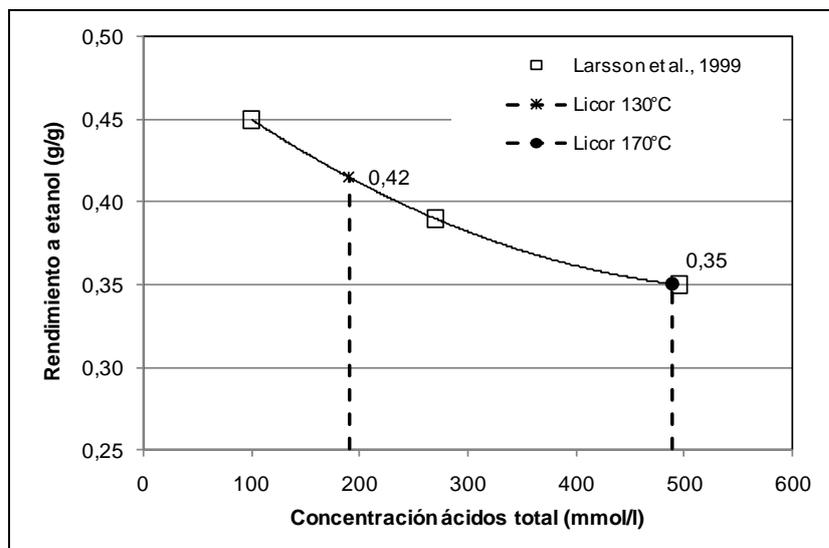


Figura 4.4-1 Rendimiento de Hexosas a etanol obtenido por Larsson et al., 1999 y calculado para licores concentrados.

La producción de etanol, mostrada en tabla 4.4-2, que puede producirse a partir de los licores analizados es relativamente baja, si se considera que el rendimiento máximo teórico a partir de la reacción química es de 0,511 g etanol / g hexosas. Esto implica que el porcentaje de conversión de hexosas a etanol es de 82,2% para el licor de 130°C y de 68,5% para el licor de 170°C, asumiendo los rendimientos reportados por Larsson et al., 1999.

Tabla 4.4-2 Influencia de ácido acético, ácido fórmico, ácido levulínico, furfural y 5-hidroximetilfurfural en la fermentación de hexosas mediante levadura *Saccharomyces cerevisiae*. (LARSSON, 1999).

	Volumen ml	Madera g	Hexosas g/l g		Rend. g/g	Etanol g	Etanol/madera kg/ton l/ton	Conversión %
Licor 130°C	10.100	4.189,5	16,47	166,35	0,42	69,87	16,68 19,88	82,2
Licor 170°C	10.525	4.269,8	30,20	317,86	0,35	111,25	26,06 31,05	68,5

4.5. Pulpaje

Las astillas con y sin tratamiento de hidrólisis ácida fueron enviadas al laboratorio de pulpaje de planta Arauco para realizar cocciones, en las condiciones descritas en punto 3.2.2. La idea original era comparar los resultados del pulpaje en las 2 maderas hidrolizadas (1,2% H₂SO₄, 54 min, 130°C y 170°C), con la madera control (sin hidrólisis) analizando las diferencias que se originaban. A la madera hidrolizada a 170°C no fue posible realizarle el pulpaje ya que generaba una gran cantidad de finos a medida que transcurría el tiempo de cocción, los que tapaban las bombas de recirculación del digestor MKS impidiendo la circulación del licor, y recalentando los calefactores. Por esto sólo fue posible realizar pulpaje a las astillas sin hidrólisis y con hidrólisis a 130°C, resultados que se muestran en tabla 4.5-1.

Tabla 4.5-1 Condiciones de cocción y resultados obtenidos para madera control e hidrolizada a 130°C.

	Cocción de Control	Madera sometida a pre-hidrólisis 130°C	
		Mismas condiciones	Menor tiempo cocción
Humedad Madera, %	52	64	64
Álcali Activo, % NaOH	23	23	23
Sulfidez, %	30	30	30
Licor/Madera (l/kg)	4,0	4,0	4,0
T máxima, °C	170	170	170
Tiempo a T máxima, min	51	51	45
Haces de Fibra, %	0,38	0,19	0,29
Rendimiento clasificado, %	46,0	45,9	46,8
Kappa	28,6	26,0	28,8
Álcali Efectivo residual, g/l NaOH	10,7	11,2	12,7
Rendimiento Global, %	46,0	40,0	40,8
Viscosidad intrínseca, cm ³ /g	1150,0	-	911,5
Blancura, %ISO	32,43	-	26,38
Índice de Tensión, Nm/g @25°SR	107,0	-	83,5
Índice de Explosión, kPam ² /g @25°SR	8,6	-	5,9
Índice de Rasgado, mNm ² /g @25°SR	9,4	-	10,7
Porosidad Gurley, s/100 ml @25°SR	37,4	-	25,1
Volumen Específico, cm ³ /g @25°SR	1,28	-	1,31
Energía Efectiva Refinación, Wh @25°SR	75,8	-	60,9

Al revisar la tabla anterior se verifica que las diferencias más importantes observadas luego del pulpaje son las siguientes:

La madera sometida a hidrólisis ácida bajo iguales condiciones de cocción, presenta mayor facilidad para deslignificar puesto que al final de la cocción queda presente un mayor residual de álcali y número de Kappa 2,6 unidades menor a control, todas las estructuras en esta madera queda mayormente expuestas (lignina, hemicelulosas restantes y celulosa). Lo anterior se ratifica, pues para lograr el mismo kappa se debió disminuir el tiempo de cocción en 6 minutos. Sin embargo la disminución no es considerablemente alta, tomando en cuenta que no se disminuyó la carga de álcali. La razón puede radicar en que las ligninas durante la hidrólisis ácida se condensan y cuesta mucho más retirarlas durante el pulpaje alcalino, luego la disminución de número kappa podría deberse sólo a la remoción de ácidos urónicos, que durante el pulpaje se convierten en ácidos hexenurónicos, y éstos

pasan a formar parte del número kappa. Lo anterior se ratifica en la etapa de deslignificación que se comenta más adelante.

El álcali residual del licor aumentó 0,5 g/l NaOH para la madera hidrolizada en las mismas condiciones de cocción de la madera control y 2 g/l NaOH cuando se disminuye el tiempo de cocción para lograr el mismo número kappa. El exceso de álcali y la remoción de hemicelulosas no solo dejan más expuesta la lignina (aun bajo el supuesto que se encuentre condensada), también queda en esta situación la celulosa y por consiguiente sujeta al ataque del álcali. Los resultados de viscosidad intrínseca así lo confirman ya que ésta disminuye entre la madera control y la hidrolizada a 130°C en un 21%, indicando que el grado de polimerización de la celulosa en la pulpa cruda es menor.

La hidrólisis ácida además de retirar hemicelulosas causa un efecto de impregnación de la astilla que la satura con agua dejándola con un contenido de humedad homogéneo de 64 % en promedio, comparado con el 52% de humedad que contiene la madera inicial. Esto homogeniza el contenido de agua mejorando la difusión de reactivo dentro ésta, minimizando la generación de rechazos (haces de fibra). Lo anterior se verifica al revisar los resultados de las cocciones ya que la generación de rechazo disminuye en un 50% entre la madera control y la hidrolizada, bajo las mismas condiciones de cocción. Luego al disminuir el tiempo de cocción en 6 minutos el rechazo mantiene la tendencia a la baja respecto a la madera control, lográndose un 24% de disminución.

El rendimiento clasificado es similar entre madera control e hidrolizada en las mismas condiciones de cocción, mientras que al ajustar el tiempo para lograr el mismo número kappa este aumenta en 0,8%. Sin embargo el rendimiento global es de 40% para la madera hidrolizada sujeta a cocción en iguales condiciones y 40,8% para la con tiempo de cocción ajustado. Esto implica que la productividad de la madera, manteniendo un mismo número kappa de cocción, disminuirá en 5,2%.

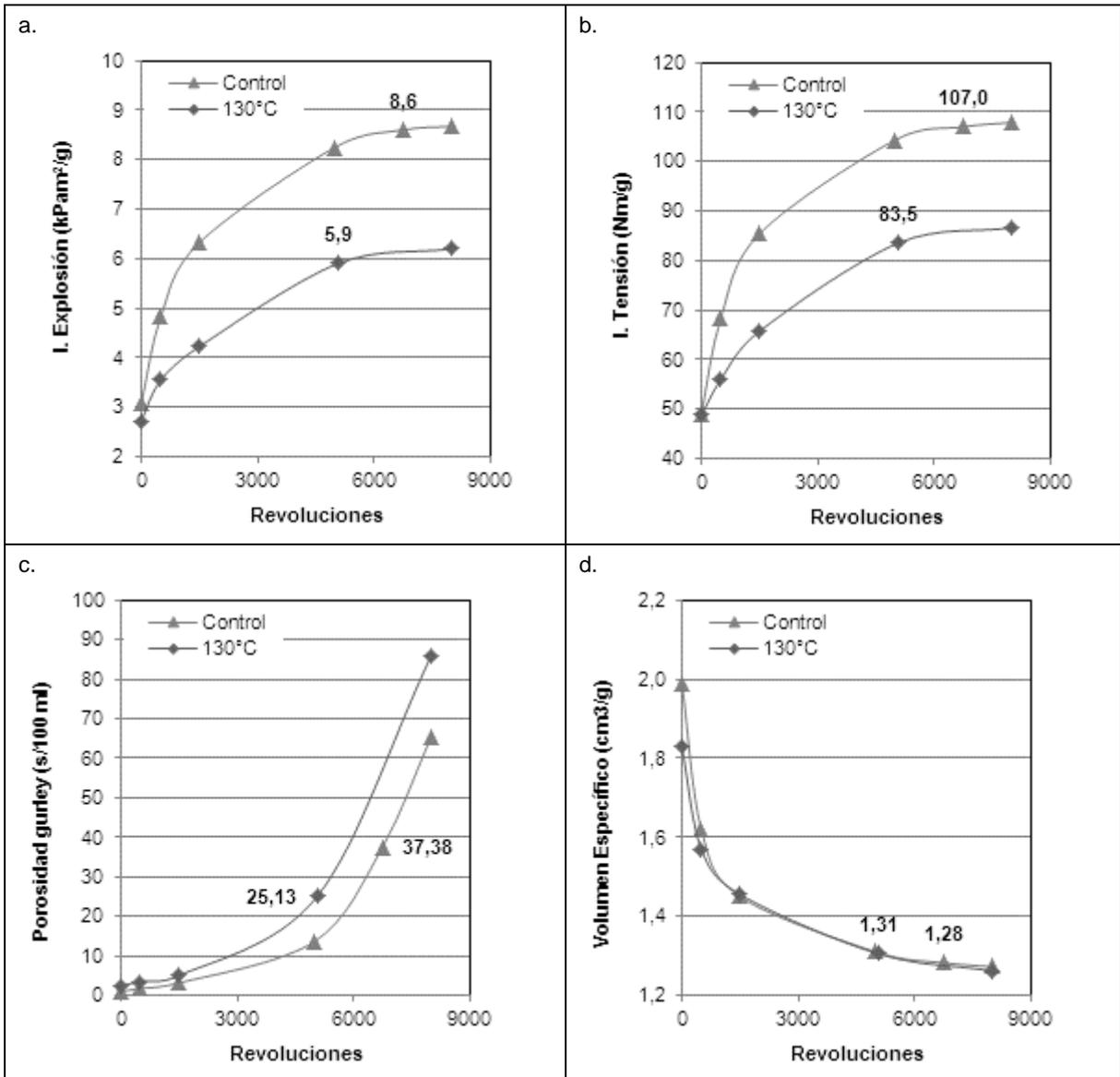


Figura 4.5-1 Propiedades fisicomecánicas de pulpa control e hidrolizada a 130°C, luego del proceso de cocción kraft: a. Índice de Explosión, b. Índice de Tensión, c. Porosidad Gurley, d. Volumen Específico. (El valor indicado en la gráfica corresponde a la propiedad a 25°SR.)

La figura 4.5-1 muestra las propiedades fisicomecánicas, índice de explosión, tensión, porosidad gurley y volumen específico, obtenidas de la refinación de la pulpa control e hidrolizada. En general para cualquier grado de refinado las propiedades de la pulpa proveniente de madera hidrolizada caen respecto a la pulpa control. Al desarrollar menor índice de tensión y explosión, indica que la resistencia de las fibras y áreas de enlace son menores a la pulpa control, esta pérdida de área de enlace hace que la trama de fibras se encuentre más abierta, de ahí que aumenta el volumen específico y se reduce el valor de porosidad gurley (pérdida de capacidad de fibrilación de la fibra durante refinación). Esto provoca que la pulpa

tenga menor resistencia en comparación con la pulpa control ya que tiene menos puentes de hidrógeno que las unan unas con otras.

Tabla 4.5-2 Caracterización de licores agregados a cocción (Negro y Blanco) y licor de salida (negro).

Licor	Tipo	Sólidos %	Inorgánico %	Orgánico %	Razón	Poder Calorífico (cal/g)
Madera Control	Entrada	16,8	59,9	40,1	0,67	1115,75
	Salida	20,1	34,1	65,9	1,93	3744,5
Madera Hidrolizada	Entrada	16,5	64,3	35,7	0,56	832,75
	Salida	18,6	33,0	67,0	2,03	3811,5

Revisando las características de los licores obtenidos en las cocciones mostradas en tabla 4.5-2, se aprecia que el licor negro final proveniente de la madera hidrolizada posee un menor contenido de sólidos, que se explica por la menor cantidad disponible de hemicelulosas y otros carbohidratos para ser retirados durante la cocción. No obstante el contenido de orgánicos es similar aun cuando su carga inicial fue menor (ya que la cantidad de licor negro de relleno necesaria para mantener la relación L/M fue menor). Además la extracción de hemicelulosas aumenta el poder calorífico ya que las hemicelulosas poseen un poder calorífico menor al de la Lignina (debido a su bajo DP). Esto implica que al retirarlas el contenido porcentual de ligninas aumentan y al tener un poder calorífico mayor, aumentan en forma global el poder calorífico del licor. Lo anterior indica que el pulpaje de maderas con un menor contenido de hemicelulosas disminuye la generación de licor manteniendo la relación orgánico/inorgánico y aumenta el poder calorífico del licor.

Posterior a la cocción, las pulpas control e hidrolizada con un mismo kappa, fueron tratadas con un proceso de deslignificación con oxígeno el cual se llevó a cabo en 2 etapas para favorecer la selectividad del proceso. La primera etapa se realizó con un tiempo y temperatura menor que la segunda y con una carga de álcali superior (al efectuarse en un solo reactor la carga de álcali se agrega al principio). En la segunda etapa se aumenta la temperatura y el tiempo de reacción mientras que se disminuye la presión de oxígeno ya que el álcali disponible es menor.

En tabla 4.5-3 se muestran las condiciones de operación utilizadas y los resultados obtenidos. Las condiciones operacionales aplicadas a la madera de

control entregaron como resultado una kappa 11,6, mientras que al aplicar las mismas condiciones a la madera hidrolizada se obtiene kappa 7,0. Luego para lograr una kappa 11,0 en la madera hidrolizada se disminuyó la carga de álcali en un 50% y los tiempos en 3 y 5 minutos para la primera y segunda etapa respectivamente. Esto permitió acercar el valor del kappa al control pero no lo suficiente, ya que se logró un kappa de 9,7. No se pudo seguir experimentando ya que no se tenía más pulpa disponible para deslignificar.

Tabla 4.5-3 Condiciones de deslignificación y resultados obtenidos para madera control e hidrolizada a 130°C.

	Control	Madera sometida a pre-hidrólisis 130°C	
		Mismas condiciones	Menor tiempo y Álcali
Kappa de Entrada	28,6	28,8	28,8
Carga de NaOH, Kg/BDt	30,0	30,0	15,5
Temperatura, °C	90	90	90
Tiempo, min	30	30	27
Oxígeno, bar	7	7	7
Temperatura, °C	105	105	105
Tiempo, min	60	60	55
Oxígeno, bar	4	4	4
Consistencia, %	11	11	11
pH	10,4	10,6	9,6
Kappa	11,6	7,0	9,7

El efecto de una estructura más abierta a la penetración de reactivo químico en la pulpa proveniente de astillas hidrolizadas se hace evidente también durante la deslignificación con oxígeno, en la cual, bajo la misma condición aplicada a pulpa control, la deslignificación alcanza una eficiencia de 75,6%. Esta alta eficiencia se obtiene además porque la pulpa durante la hidrólisis logra reducir en forma significativa sus niveles de metales y también podría deberse a la disminución de ácidos hexenurónicos, que si bien son siempre considerados en maderas duras, en este caso también pueden influir ya que el contenido inicial de ácidos urónicos en la madera es bastante alta (≈ 3 % peso). Esto explicaría la gran diferencia en el número kappa obtenido que cae de 11,6 a 7 para las mismas condiciones de deslignificación. No se midió el contenido de ácidos hexenurónicos en las pulpas.

Tabla 4.5-4 Metales presentes en madera control e hidrolizada a 130°C y remoción debido a hidrólisis.

Metales		Contenido			Remoción	
		M. C.	M. H.	M. H.*	M.C. – M.H.*	%
Ca	ppm	440	80	70	370	84,2
	mmol/kg	10,98	2,00	1,74	9,24	
Mg	ppm	210	30	26	184	87,5
	mmol/kg	8,64	1,23	1,08	7,57	
K	ppm	560	40	35	525	93,8
	mmol/kg	14,32	1,02	0,89	13,43	
Fe	ppm	25	20	17	8	30,3
	mmol/kg	0,45	0,36	0,31	0,14	
Cu	ppm	9	9	8	1	12,8
	mmol/kg	0,14	0,14	0,12	0,02	
Mn	ppm	53	9	8	45	85,2
	mmol/kg	0,96	0,16	0,14	0,82	
Na	ppm	100	100	87	13	12,8
	mmol/kg	4,35	4,35	3,79	0,56	

* Contenido de metales ajustado según la pérdida de madera en la hidrólisis a 130°C.

Los metales sin duda que tienen un efecto importante en la designificación, ya que al colocar oxígeno y soda se generan radicales, que degradan la celulosa y también peróxido de hidrógeno que ataca los grupos metoxilos, blanqueando la pulpa. La eficiencia del peróxido se ve fuertemente afectada por la presencia de metales de transición, como lo son Fe, Mn y Cu, que lo degradan en radicales (hidroxilo) que a su vez atacan la pulpa disminuyendo su viscosidad. La actividad catalítica para descomponer el peróxido es mayor en presencia de Mn, luego Cu y en menor medida Fe. La tabla 4.5-4 muestra el contenido de metales en la madera control e hidrolizada, confirmándose la pronunciada disminución que provocada la hidrólisis ácida en la cantidad de metales presentes en la madera. El manganeso, principal catalizador de la degradación del peróxido es el metal que más se removió con un 85%, luego el hierro con un 30% y finalmente el cobre con un 13% de remoción. La figura 4.5-2 muestra la remoción lograda con la hidrólisis ácida para todos los metales analizados en la madera.

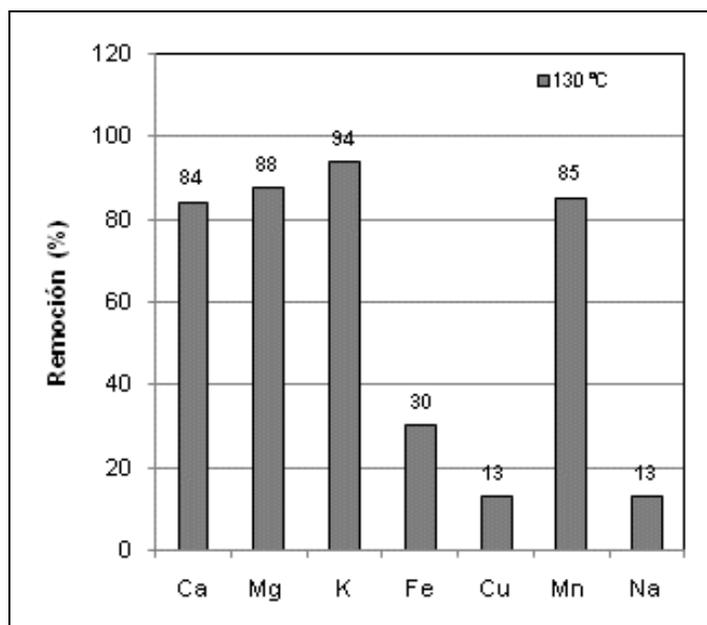


Figura 4.5-2 Remoción de metales debido a hidrólisis ácida de madera de Pinus radiata

Si se considera que la dosificación de $MgSO_4$ fue de 2 kg/BDt, equivalente a 9,3 mmol de Mg (calculado a partir de la pulpa seca alimentada) la relación molar Mg/Mn total resultante es de 64, valor superior al recomendado por literatura, esto asegura que la formación de radicales a partir del peróxido de hidrógeno se minimiza. Lo anterior más la mejor accesibilidad a la reacción de deslignificación con oxígeno, permite trabajar en condiciones menos drásticas de carga de NaOH y tiempo.

Finalizado el proceso de deslignificación con oxígeno la pulpa pasa a la etapa de blanqueo de secuencia DEopDD. La tabla 4.5-5 muestra las condiciones operacionales, de carga de reactivo y los resultados obtenidos en cada una de ellas, en donde se verifica que el consumo de reactivos en la pulpa proveniente de madera hidrolizada es menor, principalmente en la primera etapa de dióxido alcanzando una disminución de 21% respecto a la carga de dióxido (kg/BDt) en la pulpa control, registrando además un residual global mayor (considerando la 3 etapas de dióxido de cloro) de 0,85 kg/BDt (respecto a 0,3 kg/BDt en control) lo que indica que aún es posible reducir la carga de dióxido para un rendimiento de pulpa similar, por esto es posible afirmar que se requiere menor cantidad de reactivos para su blanqueo. En la etapa Eop se dosifican la misma cantidad de reactivos pero se obtiene un microkappa menor equivalente a 0,7 puntos y un rendimiento superior.

Tabla 4.5-5 Condiciones de blanqueo y resultados obtenidos para madera control (M.C.) e hidrolizada a 130°C (M.H.).

Etapa	Parámetro	Unidad	M. C.	M. H.
D0	Factor kappa		0,20	0,18
	ClO ₂	Kg/BDt	8,44	6,64
	NaOH	Kg/BDt	3,00	3,00
	Temperatura	°C	60	60
	Tiempo	min	45	50
	Consistencia	%	10	10
	pH salida		4,0	4,1
	Residual ClO ₂	Kg/BDt	trz	0,15
	Rendimiento	%	99,6	99,5
EOP	NaOH	Kg/BDt	13,78	13,78
	Peróxido	Kg/BDt	2,78	2,78
	Temperatura	°C	80	80
	Oxígeno	bar	2	2
		min	10	10
	Tiempo	min	60	60
	Consistencia	%	10	10
	pH salida		11,2	11,2
	Microkappa		2,7	2,1
Rendimiento	%	98,8	99,4	
D1	ClO ₂	Kg/BDt	5,6	5,6
	NaOH	Kg/BDt	3,5	3,6
	Temperatura	°C	75	75
	Tiempo	min	150	150
	Consistencia	%	10	10
	pH salida		5	5
	Residual ClO ₂	Kg/BDt	0,1	0,5
	Blancura	%ISO	86,30	85,80
	Rendimiento	%	99,6	98,8
D2	ClO ₂	Kg/BDt	2,50	2,50
	NaOH	Kg/BDt	1,50	1,40
	Temperatura	°C	75	75
	Tiempo	min	180	180
	Consistencia	%	10	10
	pH salida		4,5	4,5
	Residual ClO ₂	Kg/BDt	0,2	0,2
	Rendimiento	%	99,9	99,8
	Blancura	%ISO	89,0	89,6
	Viscosidad	cc/g	757,0	592,0
	Reversión	%ISO	4,8	3,5
	WRV		1,59	1,46

En las etapa D1 y D2 también se dosifica la misma cantidad de reactivos obteniéndose en el global un mayor residual y rendimiento levemente menor en la pulpa hidrolizada. La blancura al final de la etapa D2 aumenta en 0,6 %ISO, siguiendo con la tendencia observada de que la pulpa proveniente de madera hidrolizada es más fácil blanquearla. La viscosidad final en la pulpa blanqueada proveniente de madera hidrolizada es un 22% menor al control, es decir, la tendencia que esta traía desde el pulpaje kraft. Esto se traduce en propiedades de resistencia mucho menores, como se muestra en figura 4.5-3, donde el índice de explosión, índice de tensión caen para todos los grados de refino, esto confirma que la resistencia de las fibras y áreas de enlace son menores a la pulpa control, esta pérdida de área de enlace hace que la trama de fibras se encuentre más abierta, traduciéndose en un aumento del volumen específico y en una disminución del valor de porosidad gurley, que cae prácticamente a la mitad.

El análisis biométrico de la pulpa proveniente de madera hidrolizada, ver tabla 4.5-6, indica que para todos sus parámetros, esta pulpa ha sufrido un fuerte daño que se ha traducido en acortamiento de fibra, generación de finos y distorsiones en su estructura. Lo anterior ha reducido su factor de forma e incrementado en forma exagerada el curl y kinks en 26 y 43%, respectivamente. Dado que la estructura de la fibra está más expuesta, como se menciona en análisis anteriores, ésta queda más propensa a través de esos espacios, a degradaciones y a daño en general.

Tabla 4.5-6 Propiedades biométricas de pulpa blanqueada obtenidos para madera control (M.C.) e hidrolizada a 130°C (M.H.).

Biométricos	M. C.	M. H.	Variación %
Longitud de fibra (Pond.), mm	2,36	2,20	-6,7
Longitud de fibra (Arit.), mm	1,82	1,68	-7,6
Longitud de fibra (Proyect.), mm	1,51	1,34	-11,5
Forma (Arit.), %	83,12	79,66	-4,2
Curl (Calculado)	0,20	0,26	25,7
Finos (Arit.), %	9,20	10,40	13,0
Kinks, 1/mm	0,86	1,23	42,9

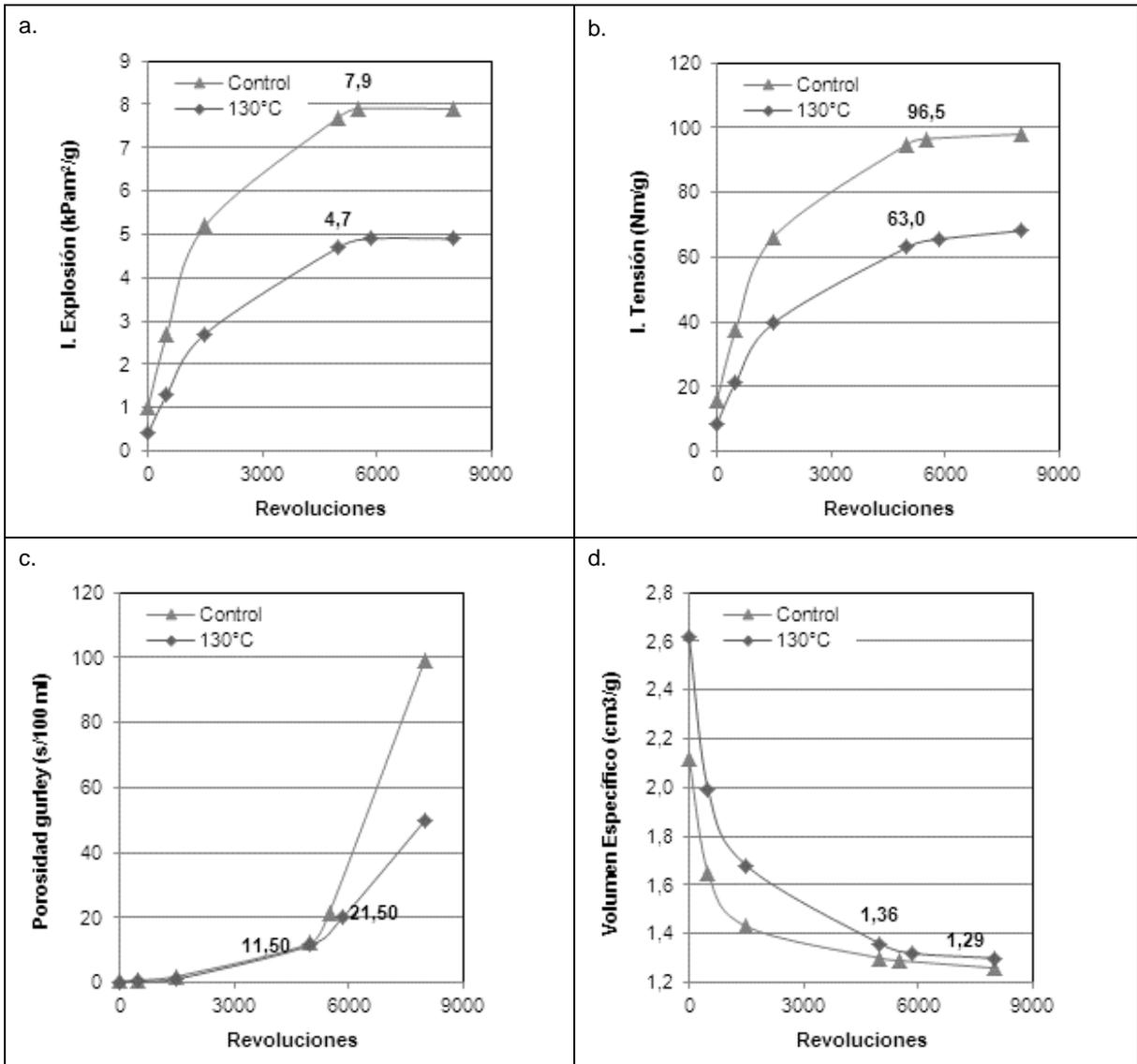


Figura 4.5-3 Propiedades fisicomecánicas de pulpa control e hidrolizada a 130°C, luego del proceso de blanqueo DEDD: a. Índice de Explosión, b. Índice de Tensión, c. Porosidad Gurley, d. Volumen Específico. (El valor indicado en la gráfica corresponde a la propiedad a 25°SR.)

5. CONCLUSIONES

Fue posible modelar matemáticamente la extracción de hemicelulosas, agrupadas en hexosas y azúcar total, de madera de pinus radiata utilizando el proceso de hidrólisis ácida, en función de las variables de operación: temperatura, concentración de ácido y tiempo, obteniéndose correlaciones para los datos experimentales de 0.99 y 0.98 respectivamente.

La hidrólisis ácida se practicó en dos condiciones de operación en las que se mantuvo fija la concentración de ácido, el tiempo y se fijaron dos temperaturas 130°C y 170°C. En ambos casos la mayoría de las hemicelulosas removidas son xilanos y luego manosas. La remoción total de hemicelulosas respecto a las contenidas en la madera inicial es de 38 y 71 % para la hidrólisis a 130°C y 170°C respectivamente.

A medida que se aumenta la temperatura (manteniendo tiempo y concentración de ácido constante) aumenta la generación de inhibidores, principalmente ácido acético, fórmico, furfural e hidroximetilfurfural. Estos pueden ser removidos mediante un proceso de concentración en condiciones de vacío.

A partir de las concentraciones de hexosas e inhibidores presentes en el licor se determinó la cantidad de etanol posible de producir que fue de 20 y 30 l/ton madera seca para las hidrólisis realizadas a 130°C y 170°C.

La madera que tuvo un proceso de extracción de hemicelulosas mediante hidrólisis ácida presenta un comportamiento favorable en el proceso de pulpaje ya que requiere menos factor H en la cocción y menos carga de reactivos en el blanqueo para entregar una pulpa con igual número kappa y blancura ISO respectivamente. Sin embargo, la magnitud de extracción de hemicelulosas y apertura de la estructura de la fibra, la deja al mismo tiempo, muy propensa a degradación de celulosa y resto de hemicelulosas, en general a daño de fibra, lo que se traduce en pérdida de rendimiento y de propiedades de resistencia físico-mecánica que no deja a la pulpa apta para su comercialización actual.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AL-DAJANI, W.W.; TSCHIRNER, U.W.; JENSEN T. **Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping. Part II: Acid- and autohydrolysis.** Tappi Journal: 30-37, 2009.

BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C. **Progress in bioethanol processing.** Progress in Energy and Combustion Science, 34: 551-573, 2008.

CHIRAT, C.; PIPONG, G.; VIARDIN, M.T.; LACHENAL, D.; LLOYD, J.A.; SUCKLING, I. **Hemicelluloses extraction from eucalyptus and softwood wood chips: pulp properties and ethanol production.** 2009.

DALE, B.E. **Thinking clearly about biofuels: ending the irrelevant net energy debate and developing better performance metrics for alternative fuels.** Biofuels, Bioproducts, Biorefining, 1: 14-17, 2007.

DWIVEDI, P.; ALAVALAPATI, J.R.R.; LAL, P. **Cellulosic ethanol production in the United States: Conversion technologies, current production status, economics, and emerging developments.** Energy for Sustainable Development, 13: 174-182, 2009.

FERRAZ, A.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J. **Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis.** Bioresource Technology 74: 201–212, 2000.

FERREIRA, S.; BRUNS, R.; FERREIRA, H.; MATOS, G.; DAVID, J.; BRANDAO, G.; SILVA, E.; PORTUGAL, L.; DOS REIS, P.; SOUZA, A.; DOS SANTOS, W. **Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods.** Analytica Chimica Acta, 597: 179-186, 2007.

FREDERICK, W.J.; LIEN, S.J.; COURCHENE, C.E.; DEMARTINI, N.A.; RAGAUSKAS, A.J.; IISA, K. **Co-production of ethanol and cellulose fiber from**

southern pine: A technical and economic assessment. Biomass and Bioenergy, 32: 1293-1302, 2008.

GALBE, M.; ZACCHI, G. **A review of the production of ethanol from softwood.** Applied Microbiology Biotechnology, 59: 618-628, 2002.

GARCÍA, J.M.; GARCÍA, J.A., **Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol.** Universidad Rey Juan Carlos y Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía, 126 pp, 2006.

LARSSON, S.; PALMQVIST, E.; HAHN-HA"GERDAL, B.; TENGBORG, Ch.; STENBERG, K.; ZACCHI, G.; NILVEBRANT, N. **The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood.** Enzyme and Microbial Technology, 24: 151–159, 1999.

MARINOVA, M.; MATEOS-ESPEJEL, E.; JEMAA, N.; PARIS, J. **Addressing the increased energy demand of a kraft mill biorefinery: The hemicellulose extraction case.** Chemical Engineering Research and Design, 87: 1269-1275, 2009.

MENDES, C.V.T.; CARVALHO, M.G.V.S.; BAPTISTA, C.M.S.G.; ROCHA, J.M.S.; SOARES B.I.G.; SOUSA G.D.A. **Valorization of hardwood hemicelluloses in the kraft pulping process by using an integrated biorefinery concept.** Food and Bioproducts Processing, 87: 197-207, 2009.

MONAVARI, S.; GALBE, M.; ZACCHI, G. **Impact of impregnation time and chip size on sugar yield in pretreatment of softwood for ethanol production.** Bioresource Technology, 100: 6312-6316, 2009.

MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments.** 5 ed., Estados Unidos, John Wiley & Sons INC, p.364, 2001.

National Renewable Energy Laboratory, 2010. <http://www.nrel.gov>

ORTIZ, B.; CARVAJAL, O.; TORRESTIANA, B.; AGUILAR, M.G. **Kinetic study on ethanol production using *Saccharomyces cerevisiae* ITV-01 yeast isolated from sugar cane molasses.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 85 (10): 1361–1367, 2010.

PERRY, R. H. Perry's **Chemical Engineers Handbook.** 7 ed., E.E.U.U., McGraw-Hill, p. 2-112, 1997.

SAN MARTÍN, R.; PÉREZ, C; BRONES, R. **Simultaneous production of ethanol and kraft pulp from pine (*Pinus Radiata*) using steam explosion.** Bioresource Technology, 53: 217-223, 1995.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. Testing Committee. Estocolmo 2001.
SOETAERT, W.; VANDAMME, E.J. Biofuels. 1 ed., Gran Bretaña. John Wiley & Sons Ltd., p.1-74, 2009.

STREHAIANO, P. **Phenomenes d'inhibition et fermentation alcoolique.** These Dr. es Scienes. I.N.P. Toulouse, France.

SUNDBERG, A.; SUNDBERG, K.; LILLANDT, C.; HOLMBOM, B. **Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by acid methanolysis and gas chromatography.** Nordic Pulp and Paper Research Journal 4: 216-226, 1996.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Tappi standard methods. Atlanta, 2000.

WANG, G.S.; PAN, X.J.; GLEISNER, R. **Sulfite pretreatment to overcome recalcitrance of lignocellulose (SPORL) for robust enzymatic saccharification of hardwoods.** Biotechnology Process, 25 (4): 1086-1093, 2009.

ZHU, J.Y.; PAN X.J. **Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: technology and energy consumption evaluation.** Bioresource Technology, 2009.