



UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA
FACULTAD DE INGENIERÍA

**EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE
HEMICELULOSAS PROVENIENTES DE MADERA
DE EUCALIPTO**

María Noel Cabrera

Tesis de Doctorado presentada al Programa de Posgrado en Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Doctora en Ingeniería Química.

Directores:

Prof. Dra. María Cristina Area
Prof. Dr. Fernando Esteban Felissia

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM)
Universidad Nacional de Misiones (UNaM)
**Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y
Técnicas (CONICET) - Argentina**

RESUMEN

En el presente trabajo de Tesis se estudiaron distintas formas de extracción de hemicelulosas provenientes de eucalipto, así como diferentes métodos de purificación y concentración de las hemicelulosas extraídas y se caracterizaron las mismas.

Se escogió como biomasa a utilizar la madera de eucalipto, ya que es un material que existe de forma abundante en Uruguay y que presenta perspectivas ciertas de crecimiento, mantenimiento y explotación de las hectáreas actualmente plantadas a mediano y largo plazo. Actualmente el eucalipto se utiliza para la producción de pulpa de celulosa y de tablas y chapas en aserraderos, generando un residuo que, hoy en día es quemado en calderas de biomasa para la generación de vapor y energía. Se considera que la utilización de este residuo para la producción de productos de mayor valor agregado, en el marco de una biorrefinería lignocelulósica, puede ser muy atractiva.

Las hemicelulosas de eucalipto se componen mayoritariamente de *O*-acetil-4-*O*-metilglucorono- β -D-xilano, normalmente denominados glucoronoxilanos o xilanos.

En este trabajo se ensayaron en primera instancia diversas formas de extracción de estos xilanos de la matriz lignocelulósica. Particularmente se trabajó con pretratamientos con agua (pretratamiento hidrotérmico con agua caliente y pretratamiento por explosión a vapor) y alcalinos (pretratamiento con licor verde, con hidróxido de sodio y con hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno). Todos estos tratamientos se realizaron sobre residuos industriales de eucalipto, a excepción del tratamiento con licor verde, donde se analizó la pre-extracción de hemicelulosas sobre chips, previo a su pulpeo en el marco de una planta de celulosa Kraft.

Del estudio de la preextracción con licor verde se buscaron las mejores condiciones de preextracción de xilosacáridos procurando no alterar los rendimientos ni las propiedades papeleras de la pulpa producida con los chips preextraídos.

Con la realización del tratamiento hidrotérmico con agua caliente se buscó maximizar la extracción de xilooligosacáridos (XOS), minimizando la extracción de compuestos fenólicos, dado que son los contaminantes a priori más difíciles de remover en la purificación de los licores extraídos. Se ajustaron los diseños experimentales, se determinaron las distribuciones de pesos moleculares de diferentes muestras a lo largo del diseño y se ajustaron los datos experimentales a modelos cinéticos.

Se ensayó el pretratamiento de explosión de vapor a tres temperaturas de trabajo en el rango 180 a 200 °C. Se evaluaron las mejores condiciones para la obtención de XOS o xilosa en el líquido extraído.

Con los pretratamientos alcalinos se buscó extraer xilanos de alto peso molecular, que posteriormente fueran factibles de ser utilizados en la producción de biofilms o biogeles. Se consideró como las condiciones más adecuadas de pre-extracción, aquellas que maximizaran la cantidad de xilanos extraídos y minimizaran el contenido de compuestos fenólicos en la solución.

El tratamiento alcalino reforzado con peróxido de hidrógeno fue ensayado en dos rangos de condiciones, una considerada de baja-moderada carga de químicos, condiciones utilizadas para el pulpeo semiquímico, y en condiciones más fuertes de extracción dadas por la carga de químicos y mayor tiempo de reacción, normalmente utilizadas para aumentar la accesibilidad a la celulosa en un posterior tratamiento enzimático.

Como métodos de purificación y concentración se evaluó la precipitación con solventes orgánicos, el uso de resinas de adsorción e intercambio iónico y la utilización de membranas de micro y ultrafiltración.

La precipitación con solventes se ensayó en los licores provenientes del tratamiento hidrotérmico con agua caliente y el tratamiento alcalino. Se trabajó con etanol, metanol, isopropanol y dioxano. Se evaluó como afecta la diferente relación de volumen de solvente: volumen de licor, al porcentaje de sólidos que precipita y a la composición del precipitado formado. Se evaluó la precipitación trabajando en diferentes condiciones de precipitación (agitado o no agitado, diferentes pH) y sedimentación (temperatura ambiente o 4 °C). Se analizó la composición química y se hizo el espectro FTIR-ATR de los precipitados más relevantes obtenidos.

Se ensayó también la precipitación con etano y dioxano sobre los licores provenientes del tratamiento con hidróxido de sodio. En este caso se analizó como varía el rendimiento y características de los precipitados obtenidos agregando el solvente de precipitación a diferentes pH (pH del licor, 9, 7, 5 y 2), así como variando la relación de volumen de solvente a volumen del licor. Se analizó también las características de los precipitados formados al utilizar diferentes ácidos como agentes de ajuste de pH. Se determinó la composición química y el espectro FTIR-ATR de los precipitados más relevantes, así como la distribución del peso molecular de los xilosacáridos que los componen.

Con el fin de purificar y concentrar los xilosacáridos de los licores de explosión de vapor, se utilizaron resinas de intercambio aniónico fuertes y débiles y resinas de adsorción. Se determinaron secuencias y condiciones de uso, particularmente a diferentes pH y se evaluó la composición del eluido y aguas de lavado de las resinas.

Se ensayaron diferentes estrategias con membranas de micro y ultrafiltración de diferentes materiales, para la concentración y purificación de licores de eucalipto provenientes de tratamientos de explosión de vapor y alcalino.

Maximizando la producción de XOS en el tratamiento hidrotérmico con agua caliente y minimizando la presencia de grupos fenólicos en extracto, se logró extraer un 9,5 % b.m.s. de los xilosacáridos (68 % de los xilosacáridos presentes en la biomasa), encontrándose el 7,2 % b.m.s. como XOS. Estos valores se obtuvieron realizando el pretratamiento a 165 °C durante 60 minutos.

Con el tratamiento con explosión de vapor se logró una remoción de entre 60 y 80 % de los xilanos presentes en la biomasa original. Dependiendo la intensidad del tratamiento, los mismos están como XOS (en las intensidades más bajas) o como monómero y XOS de bajo grado de polimerización a la mayor temperatura de trabajo.

Con los pretratamientos alcalinos se encontró que las mejores condiciones a aplicar correspondieron a una temperatura de 105 °C y carga de soda de 16,7 % b.m.s., no afectando significativamente el tiempo de extracción en el rango estudiado (45 a 135 minutos). En este caso se logró remover el 2,3 % de xilosacáridos (b.m.s.), lo que corresponde al 15,6 % de los xilosacáridos presentes en la madera original. El peso molecular del material precipitado con etanol tuvo un Mw de aproximadamente 30.000 Da, lo que indica un polímero en principio apropiado para la producción de biofilms o biogeles.

De los ensayos de precipitación con solventes se encontró que el mejor solvente de precipitación es el etanol. El aspecto físico de los precipitados es de un sólido pardo-negro y su contenido de xilosacáridos fue de alrededor de 40-50%. Del análisis de FTIR-ATR de los precipitados se confirmó la presencia de xilanos u xilooligosacáridos, estando estos contaminados por fragmentos de lignina.

La utilización de resinas de adsorción y de intercambio aniónico permitieron la purificación de los licores provenientes del tratamiento por explosión con vapor. Particularmente, la resina aniónica débil utilizada (Dowex 66) arrojó muy buenos resultados en términos de remoción de compuestos fenólicos (mayor a 80 %) y ácidos alifáticos (mayor a 90 %), con una muy baja retención de xilosacáridos.

La utilización de membranas de microfiltración y ultrafiltración fue exitosa para separar los xilanos en la solución, pero no en términos de separar los xilanos de los compuestos fenólicos en los licores alcalinos.

Con la realización de este trabajo de tesis fue posible establecer diferentes formas de extracción de los xilosacáridos que componen la biomasa de eucalipto, obtener diferentes productos de interés (xilanos, XOS o xilosa) dependiendo de las características y condiciones operativas del pretratamiento realizado y ensayar diferentes tecnologías de purificación y concentración de los productos obtenidos.

Palabras clave: xilanos, xilosacáridos, hemicelulosas, eucalipto, biorrefinerías forestales.