



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA
FACULTAD DE INGENIERÍA

Tesis para optar al Título de Doctorado en
Ingeniería Química

**PRODUCCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE
ASERRÍN DE EUCALIPTO ENMARCADO DENTRO
DEL CONCEPTO DE BIORREFINERÍA FORESTAL**

MSc. Ing. Quím. MAIRAN GUIGOU

Tutores de tesis: Dra. Ing. Quím. Claudia Lareo

MSc. Ing. Quím. Mario Daniel Ferrari

Montevideo, Uruguay

18/12/2020

RESUMEN

El sector transporte presenta una alta dependencia de los combustibles fósiles (95% en el sector transporte mundial en el año 2018), siendo el principal responsable de las emisiones de gases de efecto invernadero, una de las principales causas asignadas al cambio climático. En el caso de Uruguay, en el 2019 el consumo de derivados de petróleo en el transporte también representó el 95%. Dentro de un marco de descarbonización de la economía, es clave la obtención de combustibles y productos químicos derivados de fuentes renovables como la biomasa. Un aspecto fundamental es el uso de materias primas obtenidas en forma sustentable y en particular en un contexto de bioeconomía circular mediante la utilización de residuos agroindustriales, que implica la reincorporación del material dentro de la cadena de valor.

La generación de aserrín de eucalipto ha aumentado en Uruguay con el crecimiento de las industrias de pulpa y papel (2% en base seca de la madera procesada), el cual mayoritariamente no se usa o se utiliza para la producción de energía por combustión. Se trata de una biomasa lignocelulósica muy interesante para la obtención de productos valiosos como biocombustibles y productos químicos renovables. El aserrín puede ser una materia prima promisoría para la obtención de bioetanol combustible sustitutivo de gasolina que contribuya a una mayor incorporación de energía renovable en el sector transporte. Una mayor incorporación de bioetanol en gasolina está actualmente restringida por la disponibilidad y el alto costo de las materias primas utilizadas (caña de azúcar, sorgo grano). El aserrín, como biomasa lignocelulósica está compuesta por celulosa (expresada generalmente como glucano), hemicelulosa (básicamente xilano y grupo acetilo), lignina y extractivos. La conversión a etanol se puede realizar a partir de glucano, mediante su hidrólisis enzimática a glucosa y posterior fermentación a etanol, preservando los otros materiales dentro de un concepto de biorrefinería. La compleja asociación entre los componentes referidos requiere aplicar estrategias de pretratamiento y fraccionamiento para efectuar dicha conversión para la obtención de bioetanol y sus coproductos. Los principales factores de costo que se deben atender para la producción de bioetanol de lignocelulósicos son: costos de pretratamiento, materia prima, enzimas comerciales, recuperación del etanol producido y tamaño de la planta (economía de escala).

Dentro de este contexto, el objetivo general de esta tesis fue evaluar el uso de residuos forestales generados por las industrias de pulpa de celulosa, para la producción de etanol combustible dentro del concepto de biorrefinería, preservando y recuperando los demás componentes del material para la obtención de otros productos de mayor valor agregado de forma de mejorar la rentabilidad del emprendimiento. A tales efectos se realizó: a) la caracterización fisicoquímica del aserrín de eucalipto de modo de evaluar su potencial para la producción de bioetanol como base para la realización de los balances de masa requeridos para el cálculo de rendimientos y eficiencias de los estudios posteriores ; b) estudio de diferentes tratamientos (físicos, químicos) y combinaciones de ellos como método de fraccionamiento del aserrín que promuevan la digestibilidad enzimática de la celulosa preservando los componentes restantes para la obtención de otros productos; c) estudio de diferentes estrategias de hidrólisis enzimática de la fracción celulósica utilizando enzimas comerciales y fermentación con cepas de *Saccharomyces cerevisiae* y *Escherichia coli* modificada genéticamente para la producción de etanol.

El aserrín de eucalipto fue donado por UPM y la composición promedio de los diferentes lotes utilizados fue: 42.6% glucano, 13.8% xilano, 3.5% agrupo acetilo, 29.5% lignina total, 5.0% extractivo, 0.6% cenizas (base seca).

Se estudiaron los pretratamientos de explosión con vapor, autohidrólisis, y el fraccionamiento en multietapas con autohidrólisis, seguida de refinamiento, pulpeo kraft o pulpeo con soda y el pretratamiento con recuperación inicial de extractivos en agua, seguido de tratamiento con ácido fosfórico diluido continuado con un tratamiento alcalino con peróxido de hidrógeno. El pretratamiento de extracción acuosa se realizó en condiciones suaves (121°C, 1 h). En el pretratamiento con autohidrólisis se varió la temperatura (153 - 187°C) y el tiempo (14 - 123 min). Para el pretratamiento de explosión con vapor, las variables ensayadas fueron humedad del aserrín (8 - 50%), tiempo (5 - 10 min) y temperatura (185 - 205°C). En el pretratamiento con ácido fosfórico se evaluaron diferentes concentraciones de ácido (0.5 - 1.5%),

Producción de etanol a partir aserrín de eucalipto enmarcado dentro del concepto de biorrefinería forestal

temperaturas (170 - 200°C) y tiempos (10 - 50 min). En este caso el material resultante fue sometido a un tratamiento adicional con peróxido de hidrógeno (5%) a pH 11.5 a 80°C por 45 min.

Se recuperaron extractos acuosos con contenidos de compuestos fenólicos y componentes con actividad antioxidante de 1.3 g GAE/100 g y 1.7 g TEAC/100 g de aserrín respectivamente. Los distintos pretratamientos permitieron recuperar la xilosa bajo diferentes formas químicas: xilooligómeros, xilosa monómero o furfural. La cantidad de cada uno dependió del tipo de pretratamiento y de las condiciones operativas utilizadas. Las mejores condiciones para la extracción de las hemicelulosas se obtuvieron en el tratamiento de autohidrólisis, alcanzando una recuperación de xilosa (principalmente como xilooligómeros) y de grupos acetilos (como acetiloligómero y ácido acético) del 95 y 98%, respectivamente. En el pretratamiento de explosión con vapor se recuperó el 55% de los xilanos como oligómeros y en cambio, en el pretratamiento con ácido fosfórico se obtuvo un 87% de recuperación de xilosa (83% como xilosa monómero y 17% como furfural).

Se estudió la incorporación de un segundo pretratamiento para mejorar la remoción de la lignina y aumentar la digestibilidad enzimática de la fracción celulósica del aserrín. A tales efectos se evaluó la utilización de procesos disponibles en la producción de celulosa y papel, con el fin de facilitar la integración de la obtención de etanol a una planta industrial dentro del concepto referido de biorrefinería. Los procesos considerados fueron pulpeo alcalino (kraft, soda) y tratamiento con peróxido de hidrógeno. Las condiciones ensayadas de pulpeo kraft fueron 155°C, 39 - 140 min, alcalinidad (2.1 a 3.4% NaOH) y en el pulpeo con soda 155°C, 90 min, concentración de soda entre 2.4 y 3.0%. Los tratamientos alcalinos realizados sobre los materiales pretratados por autohidrólisis o con ácido fosfórico diluido mostraron alta solubilización de la lignina, superior al 80% y eficiencias de hidrólisis enzimática de hasta 96%. El tratamiento con soda permitió retirar hasta el 98% de la lignina.

El lavado del sólido pretratado es un aspecto que debería ser considerado para alcanzar altas eficiencias tanto de hidrólisis enzimática como de fermentación, particularmente cuando se usa alta carga de sólidos. Se estudió el efecto del lavado con agua en los sólidos explotados con vapor, mostrando los sólidos pretratados y lavados eficiencias de hidrólisis y rendimientos de producción de etanol superiores en un 10% respectivamente, con respecto a los valores observados para el material pretratado no lavado.

Para comparar la digestibilidad de la celulosa de los diferentes sólidos pretratados se realizaron ensayos de hidrólisis enzimática con un contenido de sólido del 13.3%, utilizando el complejo enzimático Novozymes Cellic CTec2 con una dosificación de 25 FPU/ g glucano, pH 4.8, 150 rpm. Los mejores parámetros de hidrólisis se obtuvieron para el sólido pretratado por autohidrólisis seguida de pulpeo kraft (conversión de glucano de hasta 72%, eficiencia de hidrólisis de glucano 94% a las 48 h). Sin embargo, el mayor desempeño para la obtención de etanol se encontró para los sólidos tratados con autohidrólisis seguido de pulpeo con soda, observándose en una estrategia PSSF (24 h de presacarificación y 24 h de sacarificación y fermentación simultánea) un rendimiento y una productividad de etanol de 256 L/t aserrín y 1.2 g/Lh, respectivamente. La co-fermentación de glucosa y xilosa con *Escherichia coli* SL100 del material pretratado con ácido fosfórico, permitió incrementar el rendimiento de etanol de 145 a 199 L/t aserrín en comparación con la levadura industrial *S. cerevisiae* PE-2.

La aplicación de varias etapas de pretratamientos consecutivos al aserrín de eucalipto de una planta de celulosa permitió la recuperación y preservación de los componentes lignocelulósicos, a su vez mejoró la eficiencia de hidrólisis enzimática y la producción de etanol. Las mejores condiciones encontradas para el fraccionamiento del aserrín en dos etapas (autohidrólisis y tratamiento alcalino) fueron: autohidrólisis (170°C, 40 min) y pulpeo con soda (2.4% NaOH, 155°C, 90 min). Con dicho pretratamiento se logró producir por tonelada de aserrín: 256 L de etanol, 296 kg de lignina, 127 kg de xilosa total (105 kg correspondiente a xilooligómeros y 22 kg al monómero), 28 kg de ácido acético total, 22 kg de ácido fórmico, 5 kg de furfural y 1 kg de HMF. Para el pretratamiento de explosión con vapor, la mejor condición para la obtención de etanol correspondió al aserrín pretratado (205°C, 10 min, humedad 8%), obteniéndose a partir de una tonelada de aserrín: 227 L de etanol, 40 kg de xilosa total (incluido xilooligómeros y xilosa libre), 33 kg de ácido acético, 3 kg de ácido levulínico y 1 kg respectivamente de HMF, furfural y ácido fórmico. Para el

Producción de etanol a partir aserrín de eucalipto enmarcado dentro del concepto de biorrefinería forestal

fraccionamiento del aserrín utilizando extracción acuosa, tratamiento con ácido fosfórico y peróxido de hidrógeno, las mejores condiciones obtenidas para el tratamiento ácido fueron: H_3PO_4 0.97%, 170°C, 50 min, alcanzándose recuperar por tonelada de aserrín para la estrategia PSSF (no utilizando la xilosa para producir etanol): 130 L de etanol, 302 kg de lignina, 110 kg de xilosa, 38 kg de ácido acético, 30 kg de antioxidantes (expresados en TEAC), 22 kg de furfural, 4 kg de ácido fórmico y 3 kg de HMF. Para la modalidad SHCF que implica la utilización de xilosa para la producción de etanol es posible obtener por tonelada de aserrín: 199 L de etanol, 61 kg de lignina, 38 kg de ácido acético, 27 kg de antioxidantes (expresados en TEAC), 10 kg de xilooligómeros, 22 kg de furfural, 4 kg de ácido fórmico y 3 kg de HMF.

Futuros trabajos deben ser seleccionados previa evaluación técnica y económica de los pretratamientos realizados y condiciones operativas utilizadas, así como también se requiere una profundización en la definición de los productos comercializables a obtener derivados de los componentes de extractivos, hemicelulosa y lignina recuperados en cada una de las fracciones obtenidas.

Palabras claves: aserrín de eucalipto, bioetanol, fraccionamiento, pretratamiento, hidrólisis enzimática, fermentación alcohólica.