I CONGRESO DE BIOECONOMÍA FOREST

Cantab

30 de noviembre – 1 diciembre de 2

Producción de azúcares y lignanos a partir de biomas forestal y de subproductos la industria papele

J. Carlos V

Laboratorios de Celulosa y Pa

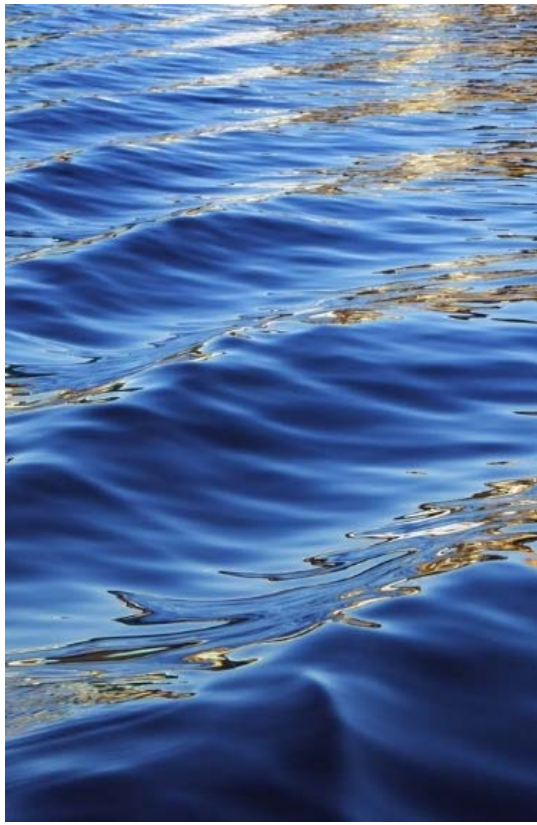
INIA

ional de Investigación

Agraria y Alimentaria

Algunas Previsiones

- Población mundial (2025) 8.000 MM; (2050) 9.600 MM
- Emisiones por tráfico aereo : +34% (2020); +118% (2030)
- Emisiones del tráfico por carretera en Europa: 18% del total



Biorrefinerías y Bio-Productos

Biorrefinería es una industria integrada que:

- Usa biomasa como materia prima
- La transforma integrando una serie de tecnologías/procesos fisico-mecánicos, temo-químicos, químicos o biológicos
- Produce un diversos productos como energía, biocombustibles, productos químicos, materiales, alimentos o piensos.
- Hace un uso sostenible de los recursos (materias primas, energía, agua, …)

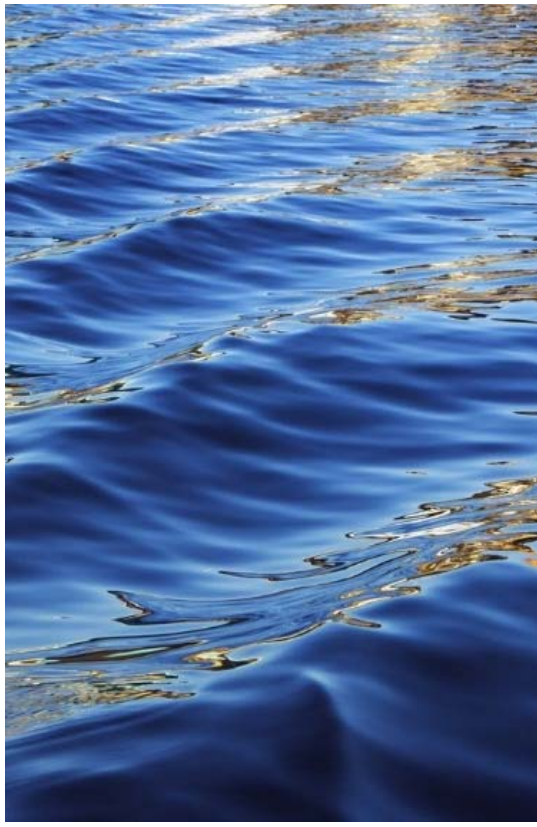
Ácido Láctico
Adhesivos
Aminoácidos
Biofilms
Cargas
Celulosa
Detergentes
Disolventes
Dispersantes
Etanol
Fenoles
Fluidos dieléctricos
Furfural
Lubricantes
Papel y Cartón
Pigmentos
Pinturas

Polím
Recu
Tinta
Vaini

INIA
onal de Investigación
graria y Alimentaria

Biorrefinerías: ventajas

- Reduce la dependencia de materias primas fósiles
- Sustentable, renovable
- Contribuye a adsorber CO_2 y paliar el cambio climático
- Minimiza la producción de residuos
- Crea empleo en zonas rurales
- Procede (madera) de plantaciones certificadas



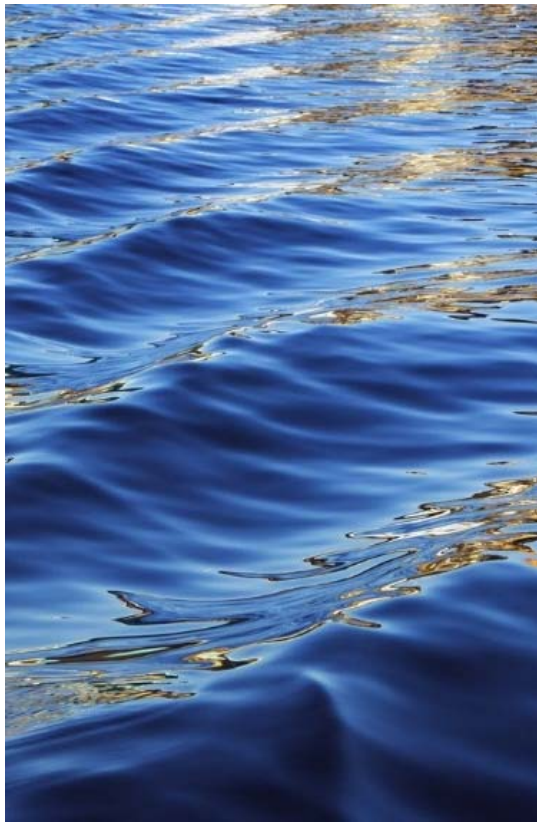
Materias Primas para las Biorrefinerías

Agricultura: soja, caña, paja, tallos, podas…

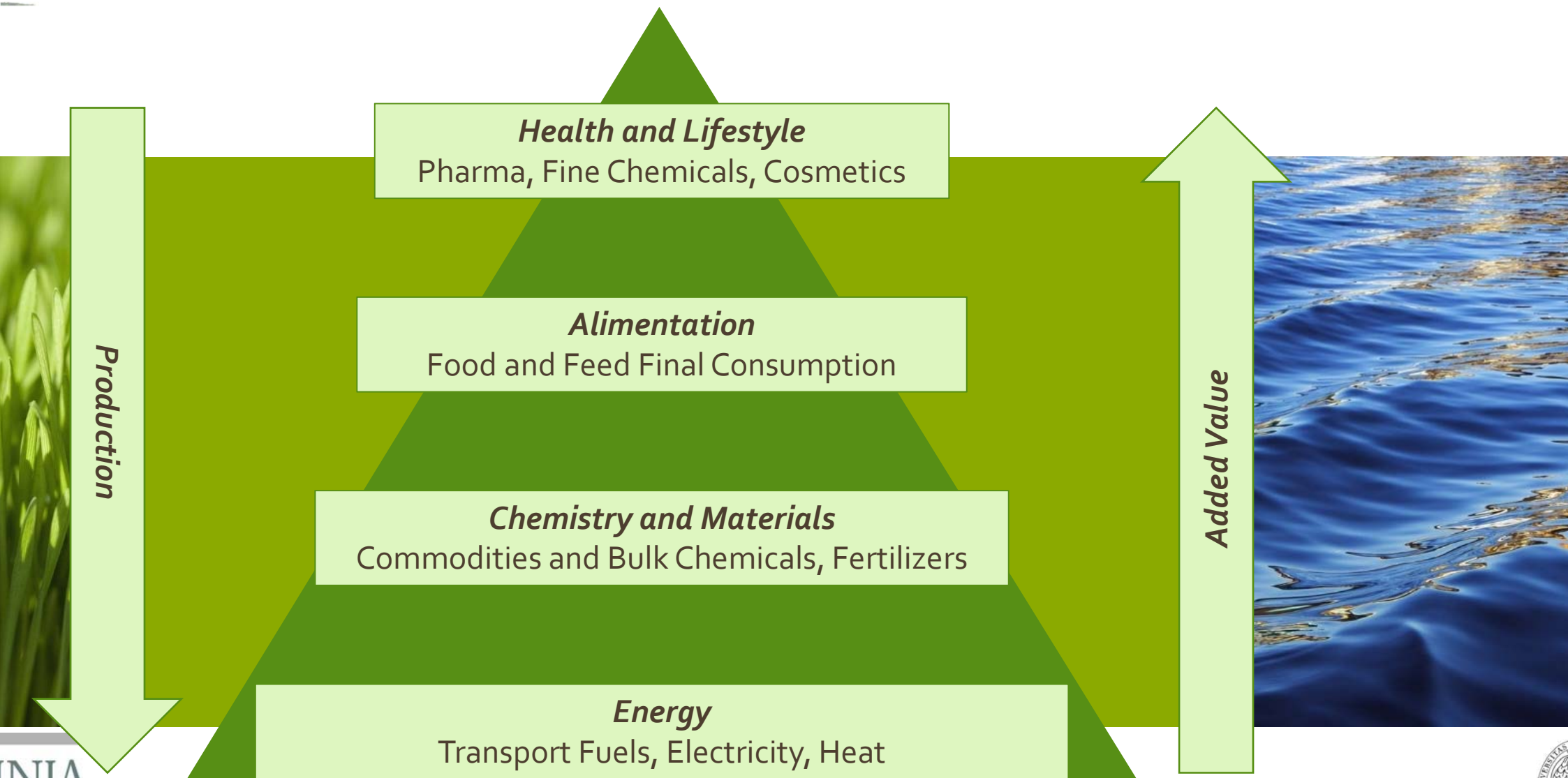
Forestal: chopo, ramas, residuos de podas y clareos…

Industria y residuos urbanos: papel, lodos de depuradora, RSU,…

Acuicultura: algas…



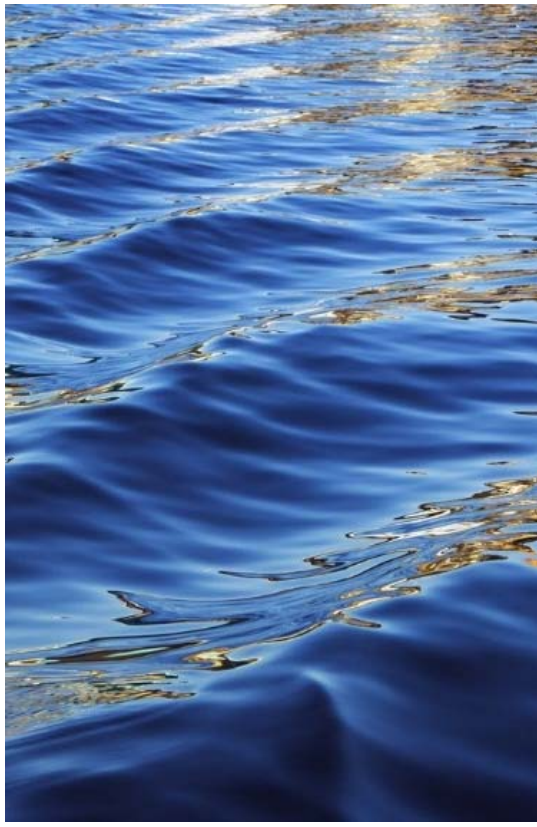
Productos: Uso en Cascada



INIA
onal de Investigación
graria y Alimentaria

*Principales tipos de Biorrefinerías**

1. Biorrefinería convencional.
2. Biorrefinería de cereales.
3. Biorrefinería lignocelulósica.
4. Biorrefinería termoquímica.
5. Biorrefinería marina.
6. Biorrefinería forestal.
7. Biorrefinería verde.
8. Biorrefinería de dos plataformas.
9. Biorrefinería catalítica en fase líquida.



INIA
onal de Investigación
graria y Alimentaria

* Tomado de: F Cherubini *et al. (2009)* "Toward a common classification approach for biorefinery systems" *Biofuels, Bioprod. Bioref.* DOI: 10.1002/bbb.172.

Principales tipos de Biorrefinerías

1. Biorrefinería convencional.
2. Biorrefinería de cereales.
3. Biorrefinería lignocelulósica.
4. Biorrefinería termoquímica.
5. Biorrefinería marina.
6. Biorrefinería de microalgas.
7. Biorrefinería de aceites.
8. Biorrefinería de dos plataformas.
9. Biorrefinería [illegible]

Caña de azúcar → Extracción Azúcares→ Fermentación → Bio-Etanol

Cultivo Oleaginoso → Extracción Aceites → Transesterificacion → Bio-Diesel

Cultivos Amiláceos → Sacarificación del Almidón → Fermentación → Bio-Etanol

Biorrefinerías de 1ª Generación

- ❑ Limitada diversidad de productos
- ❑ Competencia con alimentos

Biorrefinerías 1ªG

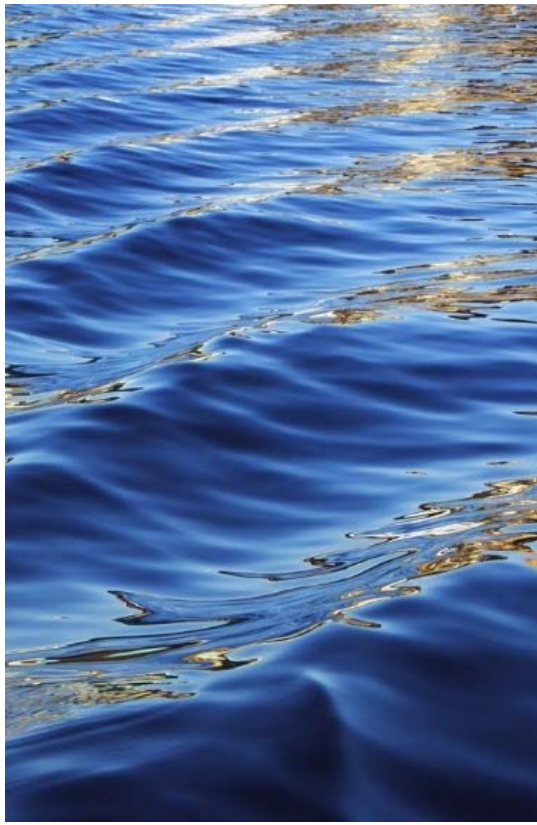
El terreno cultivable permitiría producir sólo un 10% de los combustibles de automoción

Competencia con la producción de alimentos

El clima limita las posibilidades de producir cultivos energéticos en buena parte del planeta

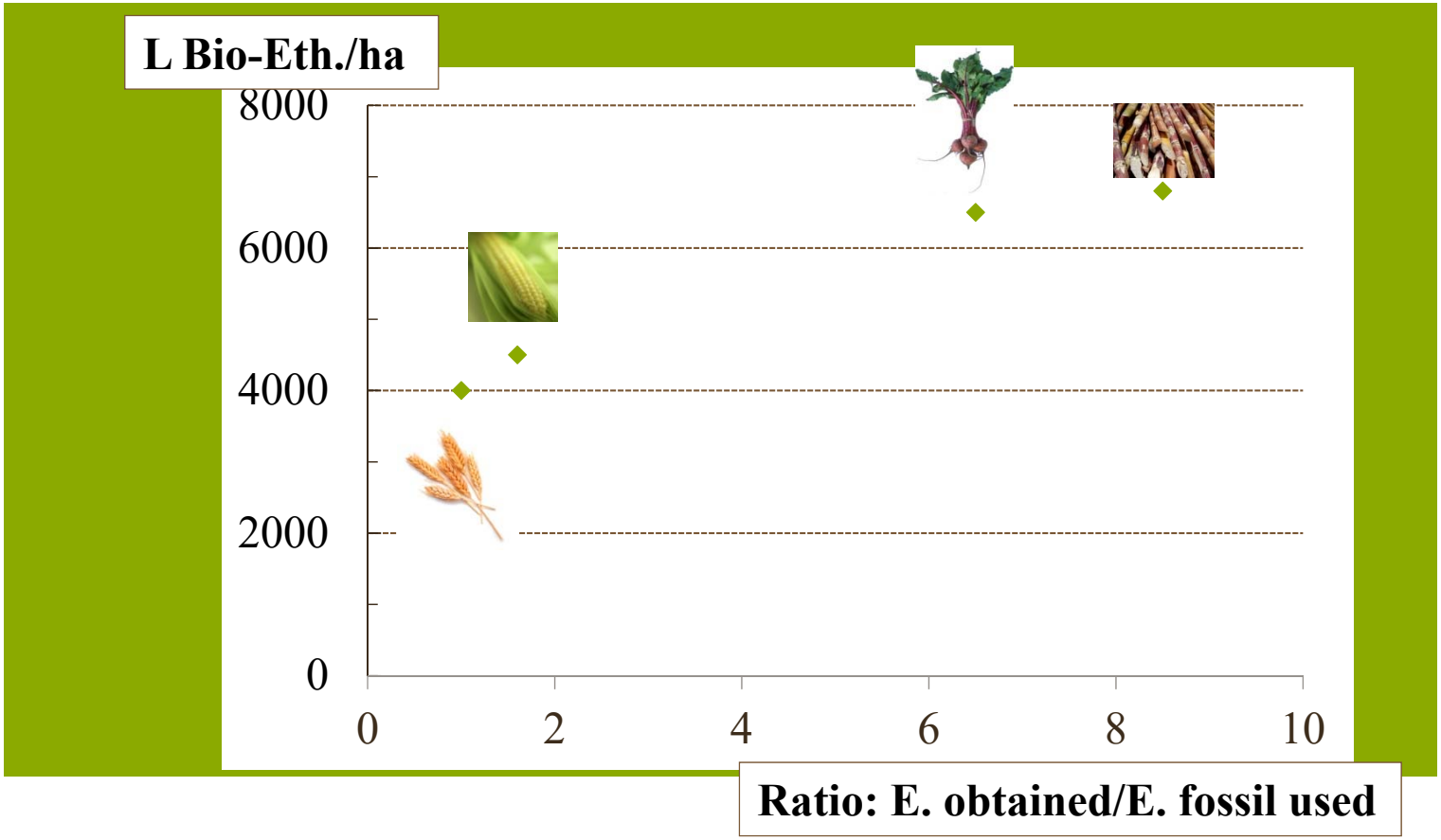
Tecnologías conocidas para el procesamiento de amiláceas y azucareras

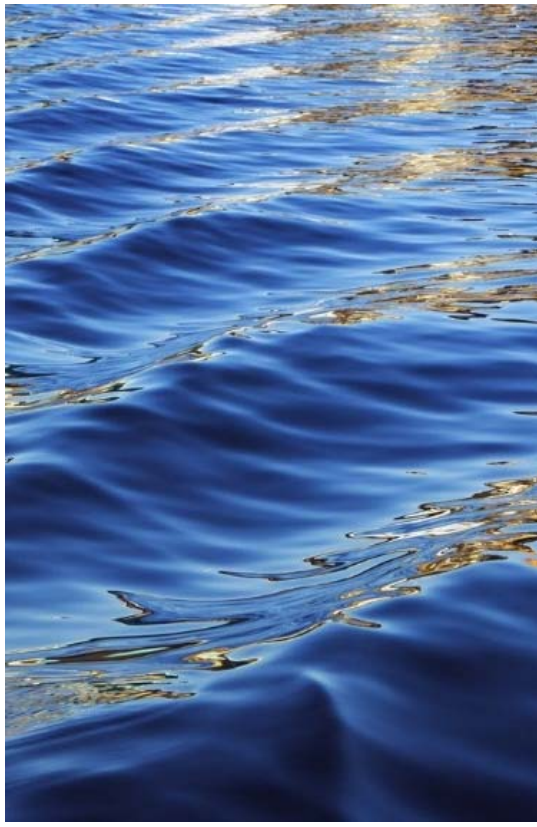
Fuentes: patata, trigo, maíz, caña, remolacha…



INIA
onal de Investigación
graria y Alimentaria

Productividad vs. Eficiencia energética





INIA
onal de Investigación
graria y Alimentaria

Principales tipos de Biorrefinerías

1. Biorrefinería convencional.
2. Biorrefinería de cereales.
3. Biorrefinería lignocelulósica.
4. Biorrefinería termoquímica.
5. Biorref
6. Biorrefinería forestal
7. Biorref
8. Biorref
9. Biorrefinería catalítica en fase líquida.

Lignocelulosa: material estructural de las plantas

Abundante y ubicua

Compuesto de Celulosa, Hemicelulosas y lignina

Resistente a la degradación

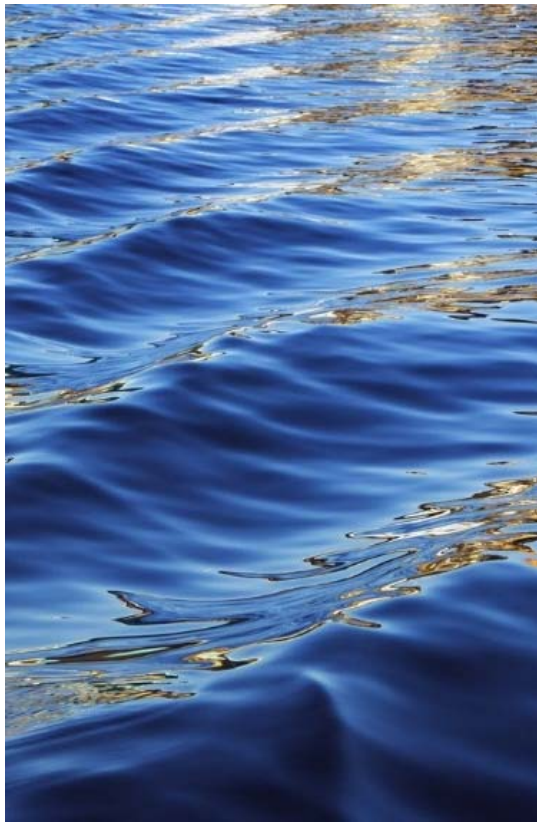
Biorrefinerías 2ª G: ventajas

Cultivos energéticos y residuos (biomasa) pueden aportar entre el 50% y 100% del combustible de automoción

Compite (no siempre) con la industria (papelera, maderera,…), no compite con al producción de alimentos

Tecnología conocida para el aislamiento de la celulosa

Valoriza residuos y plantas: madera, residuos agroforestales, plantas en general.

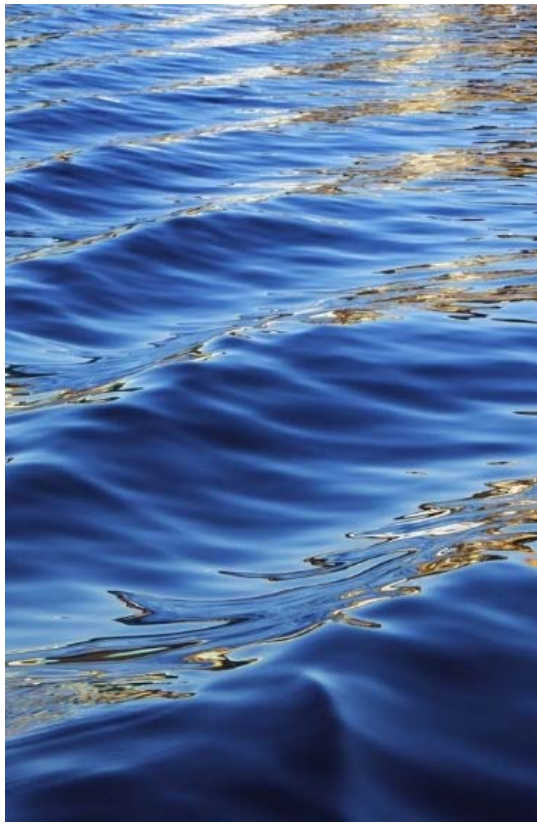


Biorrefinerías 2ª G: inconvenientes

Baja densidad (en general). Coste elevado de transporte que no compensa la posible valorización.

La matriz de hemicelulosas-lignina es una barrera para el acceso de los reactivos

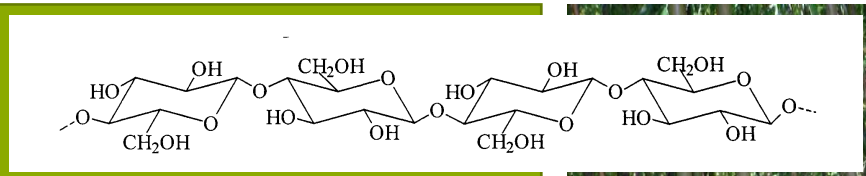
La lignina y las hemicelosas dan origen a inhibidores de las reacciones de sacarificación enzimática: lignina, ác. acético, furfural,…

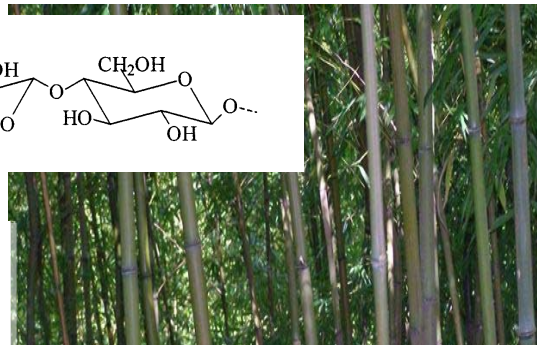


INIA
onal de Investigación
graria y Alimentaria

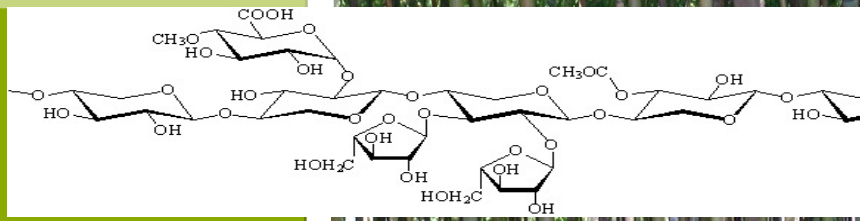
Composición de la madera

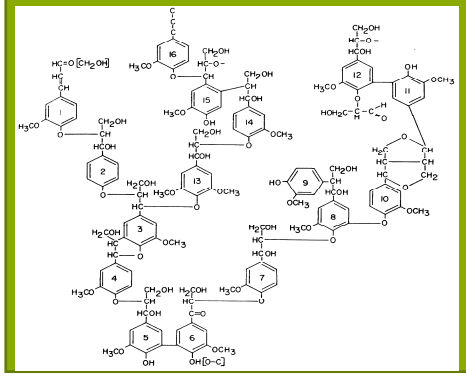
Celulosa: aprox. 50% de la madera





Hemicelulosas: Entre 16-20% de la madera. Predominancia de Xilanos (maderas frondosas) y de Mananos (maderas coníferas)



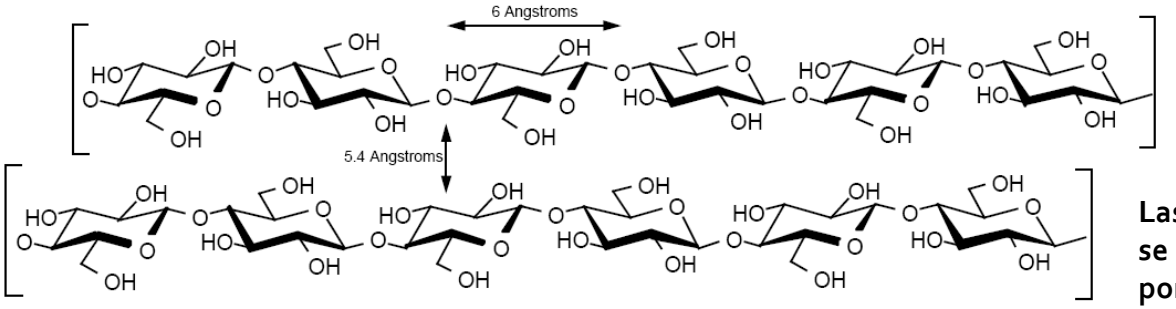


Lignina: Entre 18-32 % de la madera. Maderas de especies coníferas más lignificadas que las de especies frondosas

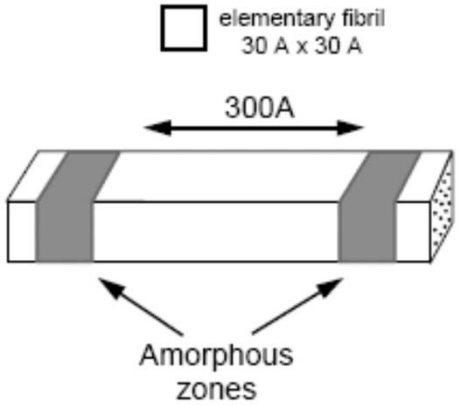
Componentes minoritarios: ácidos grasos, resinas, ceras, hidratos de carbono, terpenos, sales, …

INIA
onal de Investigación
graria y Alimentaria

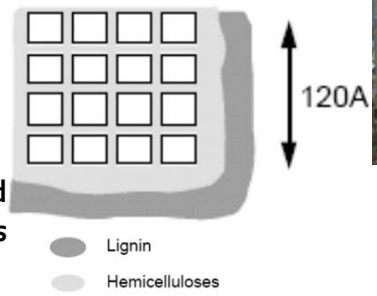
Estructura de la lignocelulosa



Las cadenas de celulosa se unen a las adyacentes por fuerzas moleculares de Van der Waals y por enlaces de hidrógeno



Microfibrillas Elementales: empaquetado de cadenas de celulosa donde se alternan regiones cristalinas y amorfas

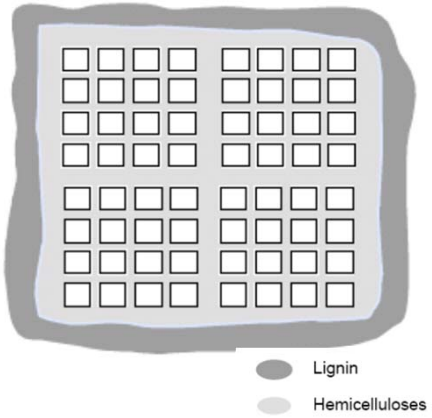


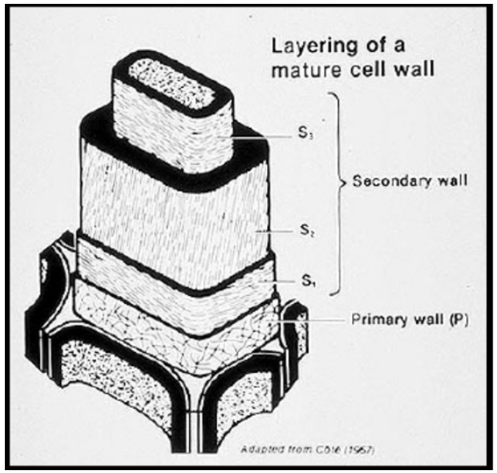
Microfibrillas: empaquetado de microfibrillas elementales (120 x 120 A) de longitud variable. Entre las microfibrillas elementales se encuentran las hemicelulosas

INIA
onal de Investigación
graria y Alimentaria

Estructura de la lignocelulosa

Fibrillas: grupos de microfibrillas con una anchura aproximada de 2000 A y longitud variable.
Las **microfibrillas** se agrupan y rodean de una matriz de hemicelulosas y lignina





Celulosa:

Su concentración baja desde la S3 y S2 hacia el exterior. En la LM desparece

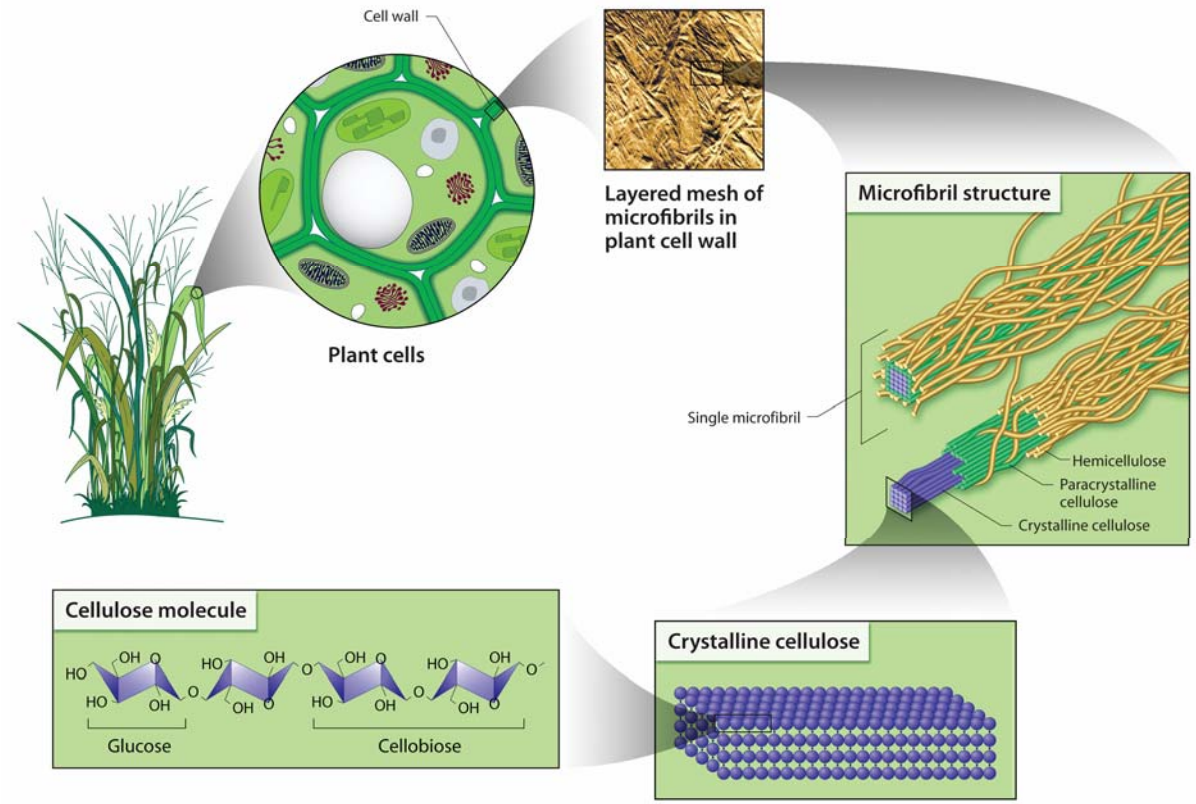
Lignina:

Muy concentrada en la LM y P. Baja hacia el interior (en términos absolutos casi toda la lignina está en S2)

Hemicelulosas:

Concentrada en la LM y P. Baja hacia el interior. Unidas a la lignina

Estructura de la lignocelulosa



Images: U.S. Department of Energy's. Office of Biological and Environmental Research

INIA
onal de Investigación
graria y Alimentaria

Métodos de Fraccionamiento

Acid hydrolysis

Use diluted (0.5-4%) mineral acids. Temperature: 120-200ºC. Adequate for sugars production. Hemicellulose hydrolysis increases porosity and favors saccharification.

Alkaline hydrolysis

Use sodium, potassium or calcium hydroxides. Temperature < 120ºC. Cause delignification. Moderately efficient to remove hemicelluloses

Hot Water hydrolysis

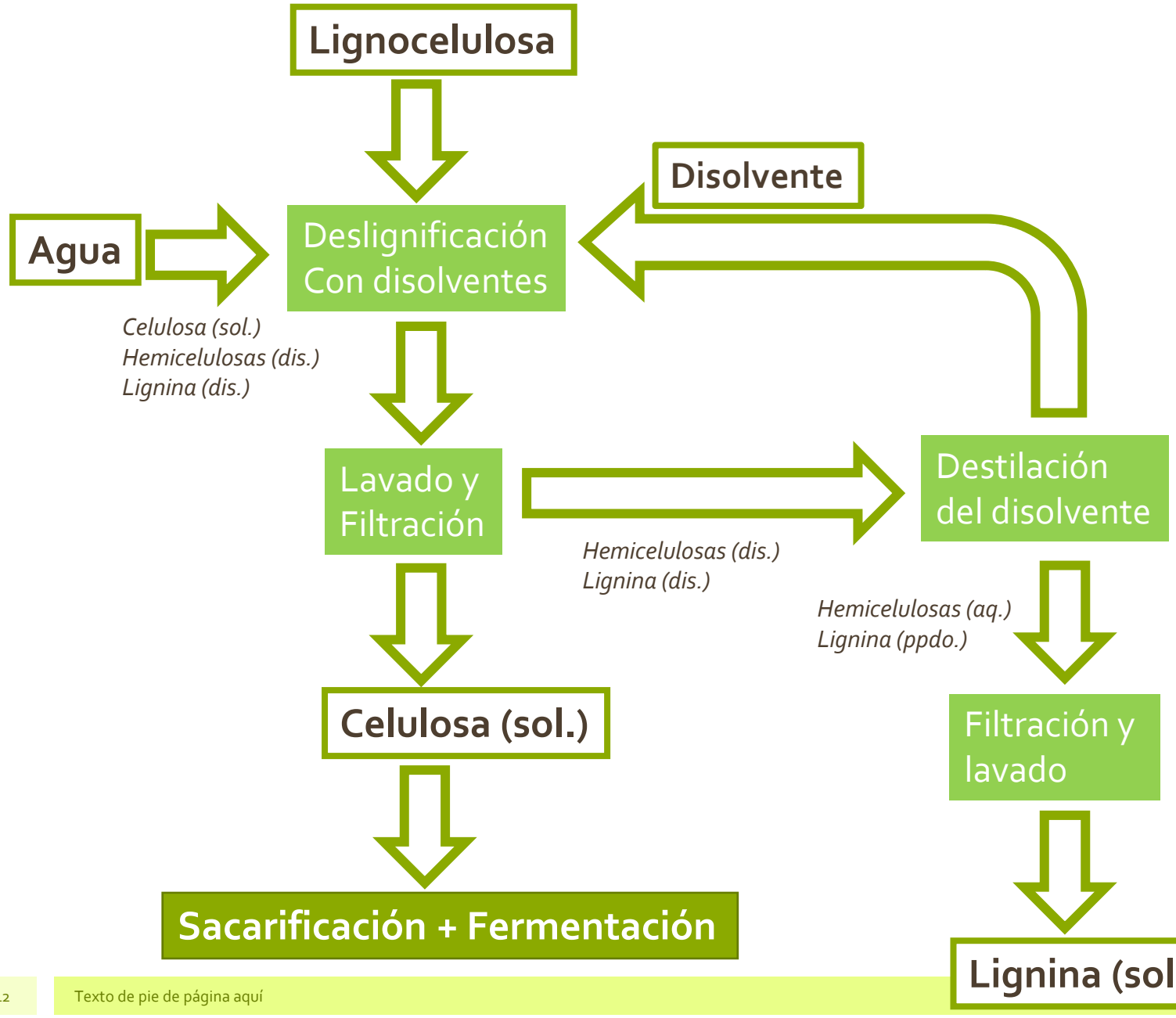
Pressurized hot water at 120-220ºC. Lower temperatures cause poor hydrolysis (hemicelluloses) . Cellulose hydrolysis occurs above 220º.

Steam Explosion

Saturated Steam at 160-250ºC. Rapid decompression after a few minutes. High hemicelluloses hydrolysis while cellulose remains unaltered.

INIA
onal de Investigación
graria y Alimentaria

Fraccionamiento con mezclas disolvente - agua



Ventajas

- Fraccionamiento sencillo
- Lignina de calidad (sin S)
- Menor inhibiciones para sacarificación de celulos
- Aplicable a toda la LC
- Admite instalaciones pequeñas

Desventajas

- Alta presión
- Alto coste en evaporació
- Coste de la separación d subproductos (depende disolvente y condiciones

Obtención de azúcares elementales a partir de lignocelulosa

Lignocelulosa

Fraccionamiento

Etanol – Agua 1:4
170ºC; 60 min

Pulpa (Celulosa)

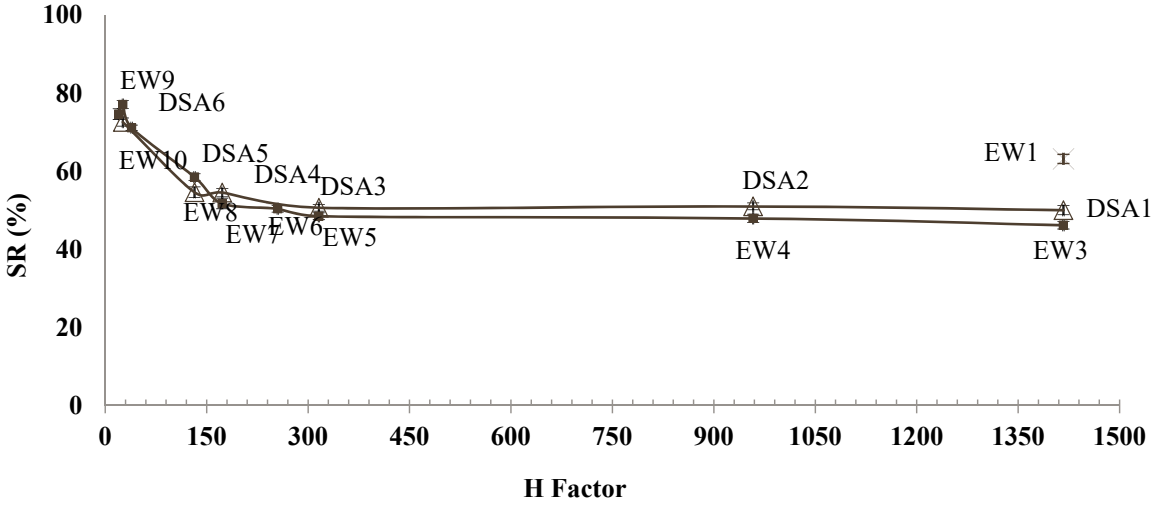
Licor residual
(Hemicelulosas, Lignina)

Hidrólisis enzimática

Enzimas (200 FPU/g)
(i) Celluclast 1.5 L
(ii) Novozyme 188

Glucosa
+
Xil, Gal, Ma

Fraccionamiento de la lignocelulosa
1.- Recuperación de sólidos

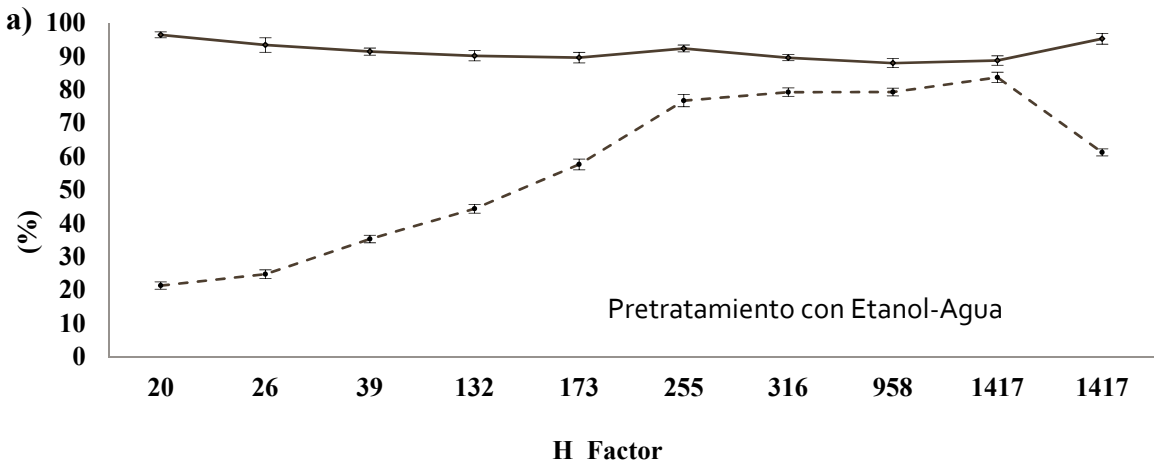


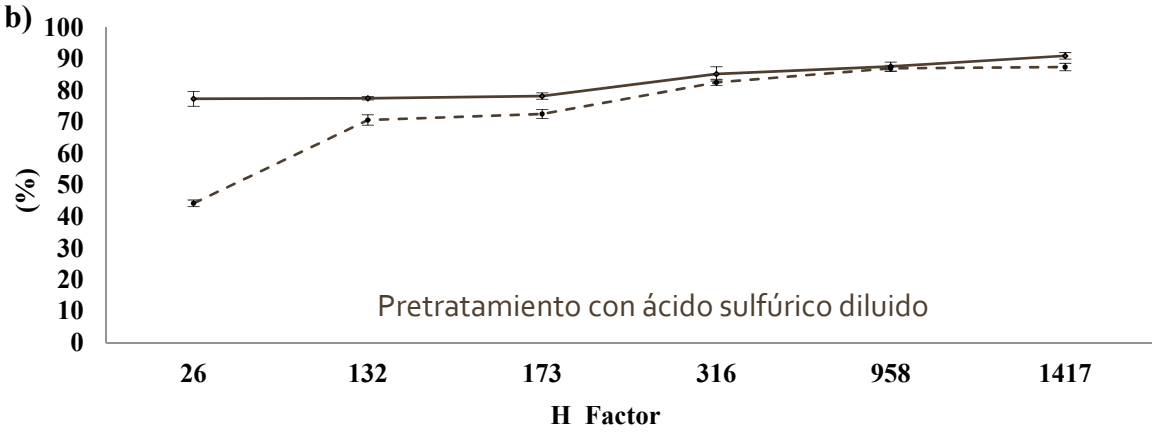
Recuperación de sólidos SR (%) en función del factor H.

DSA (Δ) pretratamiento con ácido sulfúrico diluído.

EW (■)pretratamiento con Etanol-Agua .

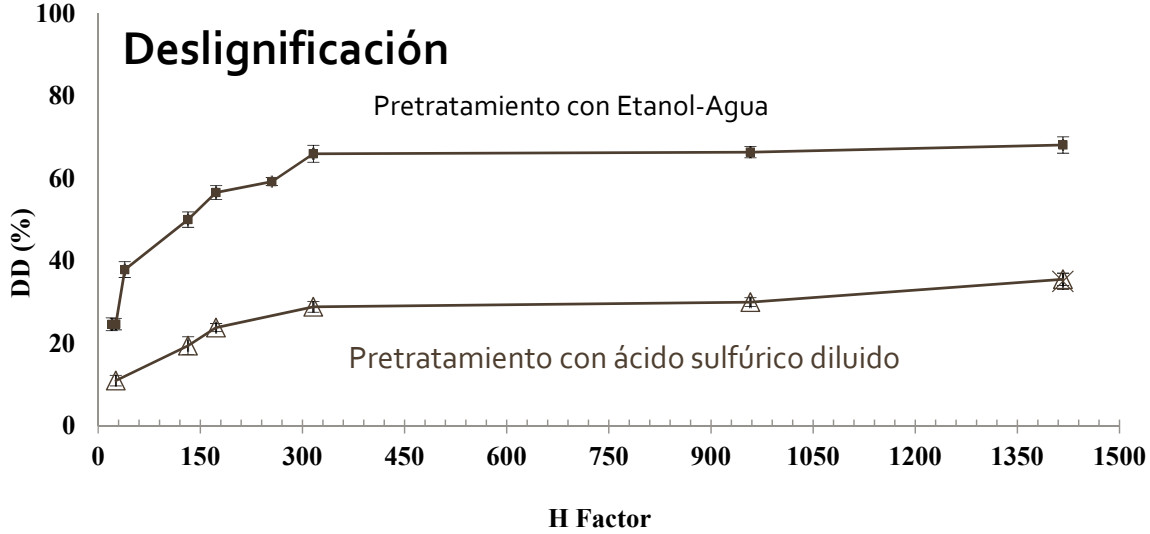
Fraccionamiento de la lignocelulosa
2.- Recuperación de Glucanos y Xilanos

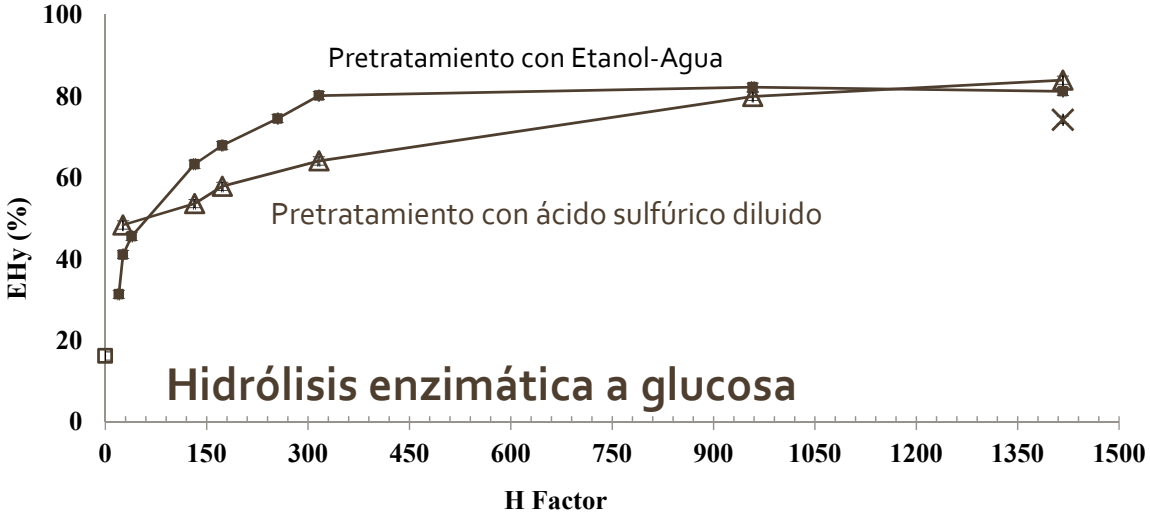




- Recuperación de glucanos (
- Hidrólisis de Xilanos (HX--)

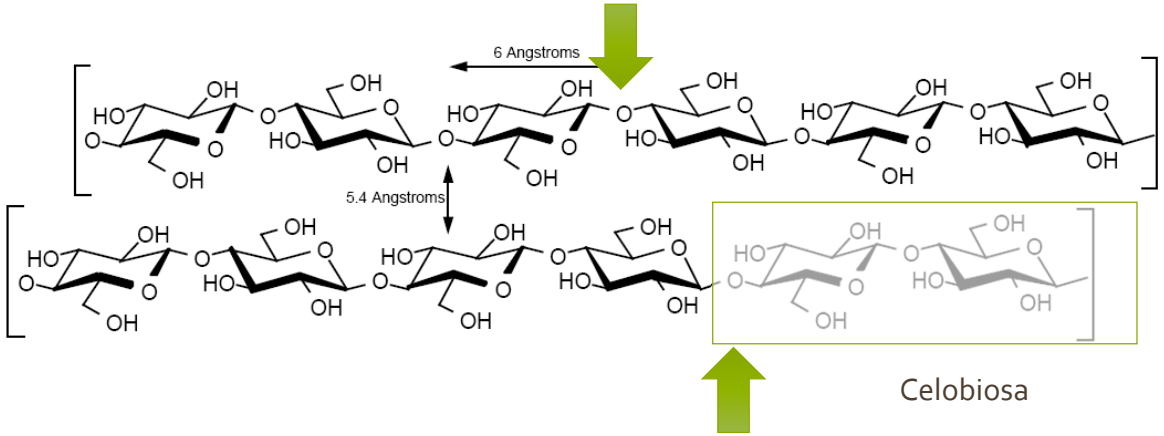
Fraccionamiento de la lignocelulosa
3.- Calidad de la fracción celulósica





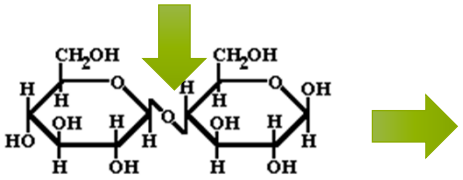
Hidrólisis enzimática a azúcares

Endo-glucanasas



Exo-glucanasas

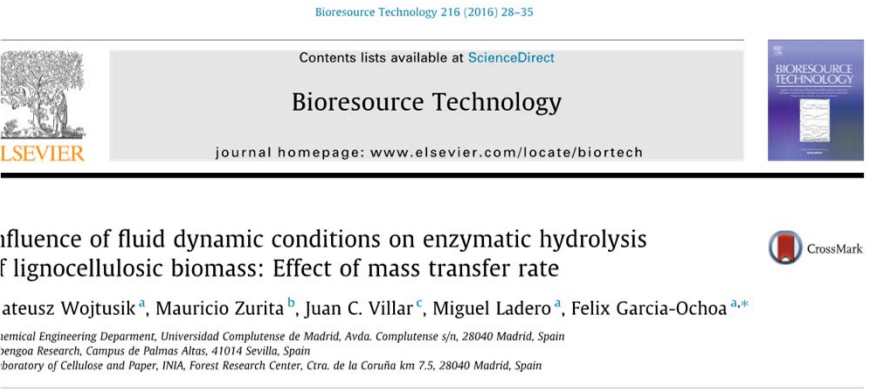
Beta-Hidrolasa



Celobiosa

2 Glucosas

Hidrólisis enzimática a azúcares



Bioresource Technology 216 (2016) 28–35

Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech

nfluence of fluid dynamic conditions on enzymatic hydrolysis
f lignocellulosic biomass: Effect of mass transfer rate

ateusz Wojtusik [a], Mauricio Zurita [b], Juan C. Villar [c], Miguel Ladero [a], Felix Garcia-Ochoa [a,*]

hemical Engineering Deparment, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain
engoa Research, Campus de Palmas Altas, 41014 Sevilla, Spain
boratory of Cellulose and Paper, INIA, Forest Research Center, Ctra. de la Coruña km 7.5, 28040 Madrid, Spain

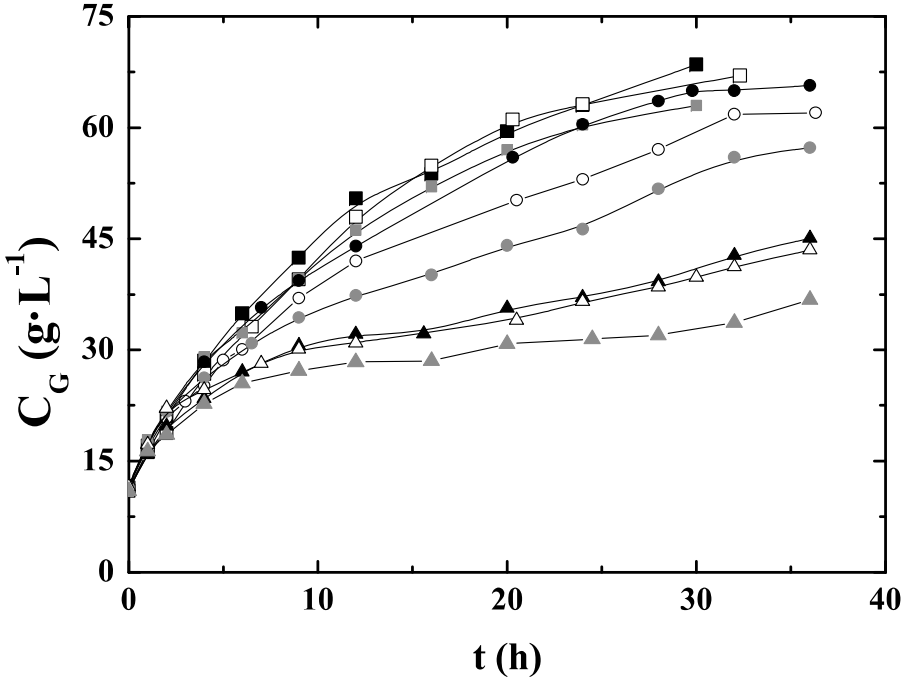


Fig. 1. Evolution of glucose concentration for run 1 (black filled squares, 500 rpm), run 2 (black empty squares, 400 rpm), run 3 (grey filled squares, 300 rpm), run 4 (black filled circles, 250 rpm), run 5 (black empty circles, 200 rpm), run 6 (grey filled circles 150 rpm), run 7 (black filled triangles, 100 rpm), run 8 (black empty triangles, 75 rpm) and run 9 (grey filled triangles, 50 rpm).

Productos de la lignina

Added value

Phenols

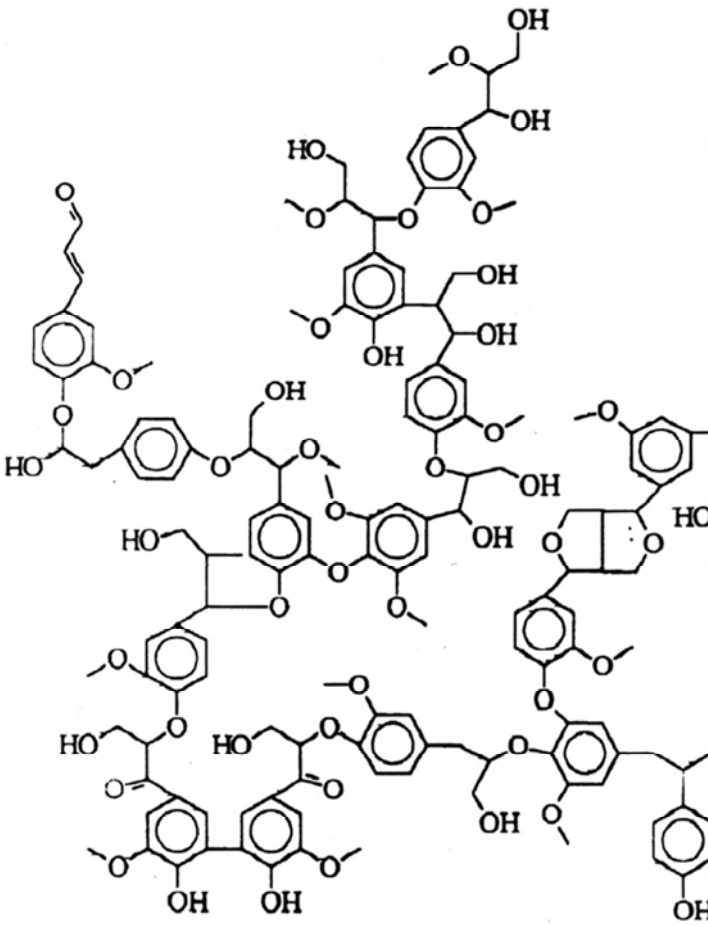
Carbon Fiber

Integration in polymers (modified lignins in co-polymerization, lignin composites and nanocomposites)

Low Cost Sorbent. Metal Ions: Cr3+, Cu2+, Pb2+, Zn2+

Rubber

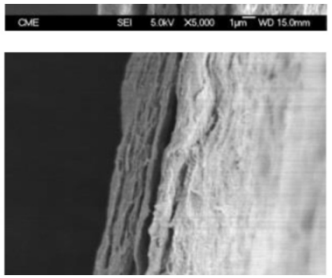
Fuels



Productos de los azúcares Combustibles. n-butanol

- Se obtiene a partir de azúcares por bacterias como *Clostridium acetobutylicum.*
- Buen disolvente en la industria farmaceútica.
- Es un intermedio químico en la obtención de acrilato de butilo.
- Uso en combustibles (terrestre, aviación). En comparación con el etanol tiene mayor contenido energético, menor higroscopicidad, menor volatilidad, menor corrosión y puede ser mezclado en mayores porcentajes con la gasolina.

Productos de los azúcares
Materiales. Nanocelulosa Bacteriana



Formación de capas de NCB

- Se obtiene a partir de azúcares por la acción de bacterias como *Gluconacetobacter sucrofermentans.*
- *Alta relación superficie-masa, alta retención de agua, biodegradable, propiedades barrera…*
- *Usos en medicina, materiales compuestos, aditivo en papeles…*

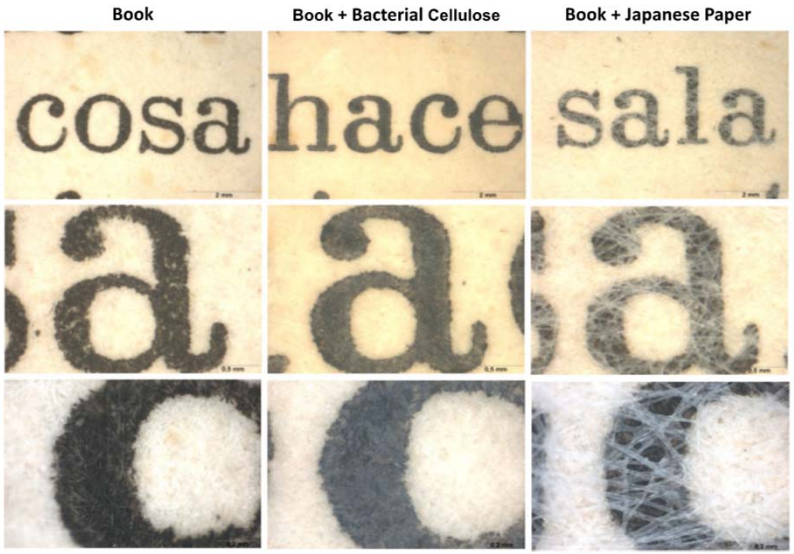


Fig. 2 Microphotographs taken observing Book 1 with a stereoscopic microscope (*first and second rows*), and with an optical m
row)