APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO E INTEGRADO POR FRACCIONAMIENTO DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA FORESTAL Y AGROINDUSTRIAL. CARACTERIZACIÓN DE HEMICELULOSAS, CELULOSAS Y OTROS PRODUCTOS DEL FRACCIONAMIENTO

López, F.*; Alfaro, A.; Caparrós, S.; García, M.M.; Pérez, A.; Garrote, G.

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Experimentales .
Universidad de Huelva. Avda. 3 de Marzo s/n 21071. Huelva.

*Autores para la correspondencia: baldovin@uhu.es

Boletín del CIDEU 5: 7-19 (2008)
ISSN 1885-5237

Resumen

Se caracteriza la materia prima y las fases líquidas de la autohidrólisis de 5 materiales lignocelulósicos: *Eucalyptus globulus*, *Arundo donax*, tallos de girasol (*Helianthus annuus*), tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) y *Paulownia fortunei* para evaluar su viabilidad para la obtención de energía y otros productos químicos a través de un fraccionamiento integral vía autohidrólisis. En todos los casos se ha utilizado la planta completa sin hojas, frutas o ramillas y en el caso de los tallos de girasol, se han desmedulado.

De entre los materiales estudiados, los tallos de girasol y el tagasaste presentan unos contenidos en holocelulosa (74,2% y 80,3%) mayores que el *Eucalyptus globulus* y unos contenidos en lignina menores (19,9% y 19,8%). Todas las materias primas superan al *Eucalyptus globulus* por su contenido en xilano (entre 18,3% y 23,9%) pero ninguna alcanza su valor de concentración de glucano (46,8%).

Existe un incremento en la solubilización de las hemicelulosas al aumentar la temperatura de la autohidrólisis con unos óptimos de extracción entre 185ºC y 195ºC para *Arundo donax*, tagasaste o *Paulownia fortunei*, temperatura inferior a la de las mejores condiciones de extracción de *Eucalyptus globulus*. Se obtienen elevados contenidos en oligómeros (tagasaste: 13,9%, tallos de girasol: 21,5%, *Paulownia fortunei*: 11,7%) respecto a *Eucalyptus globulus* (10,3% a 196ºC).

Palabras clave: biomasa lignocelulósica, hidrólisis, organosolv, residuos forestales, residuos agrícolas

Summary

Forestry and agroindustrial lignocelulosic biomass for energy and chemicals. Hemicelluloses, celluloses and others by-products characterization

Five raw materials and liquors from autohydrolysis process were characterized: *Eucalyptus globulus*, *Arundo donax*, sunflower stalks (*Helianthus annuus*), tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) and *Paulownia fortunei*, for energy and others chemicals using autohydrolysis and integral fractionation.

Tagasaste and sunflower stalks had holocellulose contents (74,2% and 80,3%) higher than holocellulose content from *Eucalyptus globulus* and lignin contents lower (19,9% y 19,8%) than lignin from *Eucalyptus globulus*. All raw materials had xylan contents (between 18,3% and 23,9%) and glucan contents higher and lower respectively than xylan and glucan from *Eucalyptus globulus* (glucane: 46,8%).

Hemicelluloses solubilization were increased with autohydrolysis temperature. The optimal range was 185ºC to 195ºC for *Arundo donax*, tagasaste and *Paulownia fortunei*. This temperature is lower than better condition for *Eucalyptus globulus*. The oligosaccharides contents were high (tagasaste: 13,9%, sunflower stalks: 21,5%, Paulownia fortunei: 11,7%) with respect to *Eucalyptus globulus* (10,3% a 196ºC).

Keywords: lignocellulosic biomass, hydrolysis, organosolv, forestry residues, agricultural residues

INTRODUCCIÓN

El mundo asiste a un déficit de materias primas, particularmente acuciante en el sector energético, agravado por las desfavorables implicaciones medioambientales derivadas de una cultura de consumo asentada en la explotación de recursos no renovables. El camino hacia un desarrollo sostenible y de renovabilidad de los recursos pasa por la búsqueda/utilización de nuevas fuentes de recursos, productos químicos y de consumo, donde la biomasa y en particular la biomasa lignocelulósica, se revela como una fuente « necesaria » de materias primas dada su ubicuidad, disponibilidad y carácter « poco contaminante ». Ante el declive de las fuentes de combustibles fósiles, está reconocida como la mayor fuente de energía renovable en el mundo (Ozcimen, 2004; Jefferson, 2006; Semelsberger, 2007). El aprovechamiento completo de la biomasa (y no solo de fracciones azucaradas o amiláceas para la obtención de etanol vía fermentación, fibrosas para pasta celulósica o combustión completa o de fracciones residuales, etc.) es la única vía para disponer de una fuente abundante de materias primas en cantidad apreciable (Kim, 2004).

Actualmente la utilización industrial mayoritaria del meterial lignocelulósico pasa por su aprovechamiento energético y por el sector de la pasta celulósica y el papel. Así, están bien definidas las opciones tecnológicas de:

-Combustión: para producción de energía ,que es el uso más antiguo que la humanidad le ha dado al material lignocelulósico. El rendimiento es bajo (Menéndez,1999) pero interesante como fuente energética renovable alternativa a los combustibles fósiles (Viesturs, 1995; Obernberger,1998). Aunque la combustión libera CO_2 que aumenta el efecto invernadero, se considera compensado por la fijación previa mediante la fotosíntesis (Mai, 2004).

-Gasificación: utilizando temperaturas de aproximadamente 750-1000 ºC se gasifica el material, obteniéndose un gas de síntesis que puede ser utilizado para la producción de energía con rendimientos del 30-65% (Hauserman, 1995), o para la producción de metanol (de aplicación como combustible para transporte), amoníaco o metano.

-Pirólisis: destilación seca de la biomasa en medios deficientes en oxígeno a temperaturas del orden de 500 ºC. Se obtiene carbón activo como fase sólida (Czernik, 2000) y un aceite pirolítico, con rendimientos que pueden superar el 75% (Wang, 1998), que se puede emplear como combustible o para posteriores transformaciones químicas.

-Licuefacción: la biomasa se trata en medio acuoso a temperaturas del orden de 300-400 ºC y altas presiones (120-200 bar) durante 5-15 min para obtener una fase líquida con un poder calorífico muy superior al de la biomasa inicial. Los rendimientos energéticos alcanzan el 75% (Goudriaan, 2000).

Con respecto al aprovechamiento energético cada vez se está impulsando más la inclusión del material lignocelulósico dentro de las fuentes de energía, debido a la creciente necesidad de buscar fuentes alternativas al petróleo y carbón y por cuestiones medioambientales, sin olvidar los cambios en países terceros, la seguridad de aprovisionamiento y aspectos socioeconómicos relacionados con el sector rural (Demirbas, 2007). Así, a partir de la biomasa vegetal como materia prima se pueden obtener combustibles como el etanol, cuyo uso en el transporte sustituyendo a las gasolinas es ecológico, su combustión es limpia (no produce

compuestos nitrogenados ni sulfurados) y contribuye a cumplir el protocolo de Kioto, ya que en los ciclos energéticos resultantes de su utilización las emisiones de CO_2 son prácticamente nulas. Por otra parte su implementación como combustible de transporte es fácil sustituyendo desde el 5-20% de la gasolina sin necesidad de realizar adaptaciones en los vehículos. Además de estas ventajas, si la biomasa proviene de "cultivos" forestales o agrarios con una gestión del cultivo adecuada, estas superficies pueden actuar como sumideros netos de CO_2.

La alternativa al aprovechamiento de la biomasa indicada, realizada en un solo proceso generalmente térmico (gasificación, pirólisis, etc.), la constituye su aprovechamiento integral por fraccionamiento. Este tipo de tratamiento presenta la dificultad de que no es posible la separación de los principales componentes sin degradar la estructura química de algunos de ellos. Técnicas de separación como la destilación, precipitación, cristalización o extracción, no es posible aplicarlas dada la compleja estructura, composición y red de enlaces químicos y físicos de la materia prima (Nimz, 1986). La investigación en este campo es muy amplia y se centra en aspectos particulares por lo que no es posible sistematizar de forma rigurosa y completa los distintos métodos de fraccionamiento. Rijkens (Rijkens, 1984) realizó una recopilación de estos métodos, distinguiendo según la principal fracción del material que se degrade, métodos de deslignificación (solubilizan lignina) y métodos de hidrólisis (solubilizan polisacáridos). Así, cobra auge la idea de la "biorefinería de material lignocelulósico" capaz de proveer un amplio rango de productos de forma similar a la refinería del petróleo. Muchos esquemas se han probado a escala de laboratorio o piloto, pero todavía no ha sucedido una implementación industrial (Kamm, 2004; Lynd, 1999).

La producción de etanol a partir de melazas o almidón es relativamente sencilla, pero si se desea aumentar de modo significativo el uso del etanol como combustible es necesario utilizar los materiales lignocelulósicos, al ser la única fuente suficientemente abundante para sustituir los combustibles fósiles en un porcentaje apreciable (Kim, 2004; Gray, 2006; Mead, 2005). La materia prima lignocelulósica es abundante y renovable. Se estima una producción anual entre 10 y 50 billones de toneladas secas (Claassen, 1999; Galbe, 2002).

En este marco, una de las estrategias más prometedoras por su carácer de renovabilidad y sostenibilidad para valorizar de forma integral la biomasa lignocelulósica es la aplicación de tratamientos de hidrólisis que permiten obtener etanol (biocombustible o bioetanol) susceptible de uso como combustible para vehículos de transporte (Hamelinck, 2006) y otros subproductos valorizables como lignina, hemicelulosas y celulosas. Entre los productos que se pueden obtener del fraccionamiento del material lignocelulósico cabe destacar:

-Medios fermentables a partir de oligómeros, xilosa y arabinosa que también pueden fermentarse a productos de alto valor añadido como el etanol (combustible) o el xilitol (Rivas, 2002).

- Pasta para papel, compost, energía.

-Xilooligómeros. Fracción mayoritaria con aplicaciones alimentarias y farmaceúticas (Vázquez, 2001) por sus propiedades prebióticas al ser sustrato preferente para las bifidobacterias e inhibir el crecimiento de Clostridium (Izumi, 2003).

-Y productos químicos como la lignina o el furfural que es un intermediario químico para la manufactura de polímeros, alcohol

furfurílico y tetrahidrofurano y el principal producto de degradación de las hemicelulosas (Vila, 2003), etc.

Bajo este esquema de aprovechamiento integral fraccionado se plantean distintas posibilidades según se secuencien etapas de hidrólisis (de hemicelulosas y/o celulosas) y deslignificación. Actualmente, la identificación de los mejores pretratamientos o etapas de fraccionamiento del material lignocelulósico constituye uno de los campos de trabajo más interesantes de investigación y desarrollo científico (Mosier, 2005).

Optando por una primera etapa de deslignificación, se han usado procesos químicos con disolventes orgánicos a altas temperaturas. Quizá el primero de ellos el pretratamiento con etanol desarrollado en los años 70 por la compañía General Electric para obtener biofuel (Yonghao, 1996). Como particularidad mencionar la obtención de lignina de alta calidad sin modificar para la que se preveen varias aplicaciones industriales potenciales (Lora, 2002). Con esta idea de utilizar un proceso organosolv con etanol como núcleo de la tecnología para la biorefinería de material lignocelulósico se han descrito procesos como el Lignol, que utiliza temperaturas en el rango de los 200ºC y presiones de 400 psi para extraer la máxima cantidad de lignina de astillas de madera u otra biomasa lignocelulósica. Estos procesos de fraccionamiento basados en un pretratamiento de deslignificación, suelen hacer un énfasis especial en la subsiguiente hidrólisis o sacarificación de la fracción celulósica para obtener medios fermentables para la producción de etanol para combustible (Mai, 2004; Pan, 2005; Pan, 2006).

Si se opta por una primera etapa de pretratamiento, de hidrólisis de los polisacáridos, los métodos pueden clasificarse en:

-Métodos de hidrólisis con ácidos como el tradicional sulfúrico al 72% u otros como el ácido fluorhídrico, trifluoroacético o el clorhídrico (Goldstein, 1983).

-Métodos enzimáticos para hidrólisis de la celulosa. Dado el ordenamiento estructural de las moleculas de celulosa es preciso modificar su cristanilidad para favorecer la accesibilidad de las enzimas y que la despolimerización suceda en un tiempo razonable (Wright, 1988).

-Métodos hidrotérmicos. Utilizan agua a elevada temperatura, produciendo la hidrólisis de los grupos acetilo a ácido acético. Este ácido actúa como catalizador produciéndose la solubilización total o parcial de las hemicelulosas (autohidrólisis). Pueden realizarse en dos etapas, una de prehidrólisis de hemicelulosas y otra de hidrólisis de celulosa, o combinarse con una segunda etapa oxidante con algún agente que solubilice la lignina dejando la celulosa en fase sólida y también con algún disolvente orgánico que realize esa deslignificación (Ackerson, 1981; Nguyen, 2000; Caparrós, 2007; Caparrós, 2005).

Con vistas a la integración de la hidrólisis de las hemicelulosas en un proceso más amplio de fraccionamiento integral sería deseable la minimización de la utilización de reactivos químicos externos en las fases de separación. En este sentido cobra ventajas la “autohidrólisis”.

En este trabajo abordamos la caracterización de materia prima y de las fases líquidas de la autohidrólisis de 5 materiales lignocelulósicos: *Eucaliptus globulus*, *Arundo donax*, tallos de girasol (*Helianthus annuus*), tagasaste (*Chamaecytisus proliferus)* y *Paulownia fortunei* para evaluar su viabilidad como materias primas, para la obtención de energía y otros productos químicos a través

de un fraccionamiento integral vía autohidrólisis.

El desarrollo del estudio permitirá establecer como fin último la posibilidad y viabilidad de implantar unos cultivos que permitan disminuir la dependencia exterior de nuestro país en materia energética y de otros productos químicos. También como valor añadido se podrían reducir los excedentes agroalimentarios dando un nuevo uso a parte de los terrenos agrícolas actuales.

MATERIAL Y MÉTODOS

Materias primas

Se han utilizado 5 materias primas: astillas de eucalipto (*Eucalyptus globulus)*, tallos de girasol (*Helianthus annuus.* Residuo agrícola), podas de tagasaste (*Chamaecytisus proliferus.* Leguminosa endémica de las Islas Canarias utilizada como forrajera), astillas de paulownia (*Paulownia fortunei.* Especie de crecimiento rápido) y *Arundo donax L.* Todas las materias primas fueron desprovistas de hojas, frutos y ramillas y en el caso de los tallos de girasol, se han desmedulado. Estas tres últimas especies han sido cultivadas en parcelas experimentales en el campus de la Rábida de la Universidad de Huelva. Para todos los materiales, y de acuerdo a estudios preliminares, se seleccionaron muestras tamizadas a través de una luz de malla de 8 mm. Estas muestras se acondicionaron y secaron al aire, homogeneizando diferentes lotes y se almacenaron. De los diferentes lotes se tomaron alícuotas para la determinación de la humedad por secado a 105ºC hasta pesada constante.

Para la determinación de la composición química del material lignocelulósico mediante técnicas de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), previamente hay que someter a la materia prima a una hidrólisis ácida cuantitativa en dos etapas, en una primera etapa se utiliza una disolución de H_2SO_4 al 72% para romper los polisacáridos a oligómeros. Para ello se toman 0,5 gramos de la materia prima libre de extractos y de humedad conocida (secando a 105ºC hasta pesada constante), se muele hasta un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm, y se añaden a 5 mL de disolución de ácido sulfúrico al 72%, manteniéndose en un baño de agua a 30±3ºC durante una hora realizando agitaciones periódicas. Pasado ese tiempo se diluye la disolución hasta alcanzar un 4% en ácido sulfúrico, introduciéndose en autoclave durante 1 hora a 121ºC. La disolución se filtra en una placa de poro número 3, obteniendo una fase sólida que permitirá cuantificar la lignina klason, y una fase líquida que será analizada mediante HPLC para determinar su concentración en azúcares (glucosa, xilosa y arabinosa) y ácido acético. A partir de los datos de estas concentraciones, mediante correcciones estequiométricas y teniendo en cuenta la descomposición de azúcares, se puede calcular el contenido de los polímeros que se hidrolizaron para dar lugar a los monómeros medidos en la muestra analizada.

La determinación cromatográfica se llevo a cabo en un cromatógrafo Agilent 1100 HPLC equipado con una columna de resina de intercambio iónico Aminex HPX-87H en las condiciones siguientes: caudal de la fase móvil, 0.05 mol/L de ácido sulfúrico (0,01M); velocidad de flujo, 0.6 mL/min; temperatura de la columna y en el detector, 40 °C y volumen de inyección 5 μL. Todas las muestras analizadas mediante estas técnicas se filtraron a través de membranas de acetato de celulosa de 50 μm de poro.

Procedimiento de autohidrólisis

La autohidrólisis de las materias primas se llevo a cabo con agua en un reactor Parr agitado de 2 L de capacidad con 4 hélices internas para la agitación en condiciones no

isotermas. La calefacción se lleva a cabo mediante una manta eléctrica externa. Además, se controla la temperatura automáticamente con un serpentín interno de refrigeración dotado de electroválvulas para abrir el circuito, que también sirve para el enfriamiento del reactor una vez se ha alcanzado la temperatura seleccionada. Se ensayaron temperaturas entre 175°C y 200°C, para evitar un fraccionamiento hidrolítico excesivo de la fibra de celulosa, y relaciones líquido/sólido de 8/1 para *Arundo donax*, *Paulownia fortunei* y tallos de girasol y 6/1 para eucalipto y tagasaste (la mínima cantidad de líquido en el reactor que permitía una mezcla homogénea). La elección de las distintas variables para cada una de las especies se ha realizado en base a experiencias previas y una revisión bibliográfica sobre distintos materiales. Una vez alcanzada la presión normal (barómetro implementado en el reactor), se abre y se separan las fases sólida y líquida por filtración. Una alícuota de la fase sólida se seca a 105°C y con un tamaño de partícula <0,5 mm se somete a caracterización de celulosa (glucano), hemicelulosas (xilano, arabano y grupos acetilo) y lignina usando los mismos métodos que para la materia prima. Una alícuota de la fase líquida, se filtra a través de membranas de 0,45 μm y se inyecta directamente en HPLC para determinar monosacáridos (glucosa, xilosa y arabinosa), furfural, 5-hidroximetil furfural (HMF), ácido acético y ácido fórmico. Una segunda alícuota de la fase líquida (25 mL) se somete a una posthidrólisis cuantitativa con ácido sulfúrico al 4% durante 60 min a 121°C antes del análisis por HPLC. El incremento en las concentraciones de monosacáridos y ácido acético causado por esta posthidrólisis son una medida de la concentración de oligómeros y grupos acetilo unidos a los oligosacáridos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestra una breve revisión de la composición química de diversos materiales utilizados en la fabricación de pasta celulósica y en la tabla 2 de los cinco materiales lignocelulósicos estudiados en este trabajo: *Eucalyptus globulus*, una de las especies más utilizadas en España para la fabricación de pasta celulósica, tallos de girasol, tagasaste, *Paulownia fortunei* y *Arundo donax*. Este último también muy referenciado en trabajos sobre el sector de la pasta celulósica y el papel.

Pueden utilizarse los resultados de *Eucalyptus globulus* como referencia de comparación al tratarse de un material más estudiado. De hecho, las condiciones metodológicas se basan en el trabajo previo de Garrote (Garrote, 2001) sobre este material en el que se planteaban unas condiciones de máxima extracción de oligosacáridos (10,3%) a 196ºC. Son de destacar los bajos contenidos en glucosa y elevados de xilosa en las fases líquidas de la autohidrólisis que indican una importante conservación de la integridad del polímero aún en condiciones de alta temperatura y la mayor capacidad de extracción de xilosa de todos los materiales estudiados.

Respecto al tagasaste y los tallos de girasol, puede destacarse que los porcentajes en holocelulosa superan en un 20% y un 10,9% respectivamente al del eucalipto, y son superiores o comparables a los de la paja de trigo (Pan, 2005), *Miscanthus* (Ververis, 2004) o a los resultados de otros autores sobre *Paulownia* (Kalaycioglu, 2005; Jiménez, 2002). El contenido de glucano y lignina son superiores (20,3% y 38,5% para el glucano y 15,5% y 15,1% para la lignina) en el eucalipto con relación al tagasaste y los tallos de girasol respectivamente, lo que permitiría esperar unos mayores rendimientos en oligómeros y xilosa en la fase líquida de la hidrólisis. El contenido en hemicelulosas (holocelulosa-

glucano) es muy superior en el tagasaste (41,4%) y en los tallos de girasol (40,4%) respecto al eucalipto (20,1%).

Los contenidos en xilano son similares en el tagasaste, *Miscanthus* (Ververis, 2004) y *Arundo donax* con valores comprendidos entre 19% y 19,9% y superiores al valor del eucalipto: 16,6% o 14,2% (Pinto, 2005). Destaca el contenido en xilano de la paja de trigo con un 34,6% (Pan, 2005). De entre los materiales estudiados, los tallos de girasol son los que presentan un mayor contenido en xilano (23,9%). Otros autores (Shatalov, 2002) obtienen resultados similares en los contenidos en glucano y lignina de *Arundo donax*, aunque sustancialmente inferiores de xilano o arabano.

Los resultados propios sobre caracterización de *Paulownia fortunei* arrojan diferencias importantes con los de Kalaycioglu (2005) o Jiménez (2002) salvo los datos de glucano de este último autor (37,4%) comparable al 34,8% del presente trabajo. En parte se pueden atribuir a diferencias climatológicas, de disponibilidad de agua, edad del vegetal y de metodología de análisis que no utilizan cromatografía líquida de alta eficacia. *Paulownia Fortunei* presenta los valores más bajos de holocelulosa y más altos de lignina de todos los materiales estudiados, aunque otros autores (Kalaycioglu, 2005; Jiménez, 2002) presentan valores de holocelulosa (78,8% 71,0%) y de contenido en lignina (22,1%, 22,4%) comparables a otros materiales y mejores que los del eucalipto. Los contenidos en xilano, arabano y grupos acetilo son similares a los encontrados en otros materiales (Pan, 2005-Pinto, 2005).

El tratamiento hidrotérmico produce la disolución de los polisacáridos hemicelulósicos presentes en la materia prima. Este proceso se ve favorecido por la acidificación que se produce en el medio por el desprendimiento de los grupos acetilo de las hemicelulosas (Pinto, 2005). Esta degradación de los polisacáridos libera los monómeros que los constituyen y como éstos no son totalmente estables en el medio de cocción, a lo largo del proceso pueden formarse furfural e hidroximetilfurfural por deshidratación de las pentosas y de las hexosas respectivamente (Sjöström, 1981). En los ensayos realizados sólo se han detectado estas sustancias de degradación en pequeñas concentraciones (<0,2 g/L) a las temperaturas más elevadas de los tratamientos de autohidrólisis (195ºC-200ºC).

En la tabla 3 se presentan los resultados de concentración de oligómeros, azúcares y otras sustancias en las fases líquidas de los tratamientos hidrotérmicos. Se presentan cantidades porcentuales de cada compuesto extraídas respecto a la materia prima seca original y porcentajes de extracción de cada fracción sobre esa misma fracción en la materia prima seca original para los cinco materiales lignocelulósicos estudiados. Para los materiales menos referenciados en bibliografía (tagasaste, tallos de girasol y *Paulownia fortunei*) se presentan datos adicionales a temperaturas de hidrólisis por debajo y por encima de las ensayadas con *Eucaliptus globulus* o *Arundo donax* (175ºC a 200ºC).

En general, se observa un incremento en la solubilización al aumentar la temperatura del tratamiento hidrotérmico. En el caso del tagasaste, este incremento es el más acusado. Se incrementa en un factor de 4 la solubilización de oligómeros desde los 175ºC a los 195ºC. La xilosa y el ácido acético presentan también el máximo incremento de la concentración a temperaturas altas, entre 185ºC y 195ºC. Se constata, como apuntábamos antes, un mayor rendimiento en oligómeros en la autohidrólisis del tagasaste respecto del eucalipto en las temperaturas de 185ºC y

195ºC. La arabinosa se ha solubilizado en porcentajes muy acusados respecto a su contenido en la materia prima (95,2% a 195ºC), aunque su presencia en términos absolutos es muy pequeña dado el bajo porcentaje inicial en la materia prima.

En el caso de los tallos de girasol el factor de solubilización de oligómeros aumenta un 28% entre 180ºC y 190ºC para suceder después una disminución a 200ºC que indicaría ya una hidrólisis más extrema hacia azúcares simples u otros productos de descomposición. De hecho, el contenido en ácido acético es muy superior a 200ºC (3,7% respecto a materia prima seca, correspondiente a una concentración de 4,6 g/L de ácido acético) al del obtenido con cualquier otro material a cualquier temperatura. Se alcanzaron también concentraciones de 1g/L de ácido fórmico, aunque no se superaron los 0,1 g/L de productos de descomposición como el furfural o el 5-hidroximetilfurfural. Se ha constatado el mayor rendimiento en oligómeros respecto al eucalipto y también respecto al tagasaste, 21,5% respecto a materia prima seca y el 90,0% de extracción de oligómeros, los mayores de todos los ensayos.

En el caso de *Paulownia fortunei* el factor de solubilización de oligómeros desde los 180ºC a los 200ºC fue de 1,9, aunque el incremento entre 190ºC y 200ºC es menos acusado y sucede también una disminución en el porcentaje de extracción de xilosa.

Por otro lado, se comprueba, que en la autohidrólisis del tagasaste en las condiciones más estrictas de temperatura (195ºC), solo un 3,1% de la celulosa presente en la materia prima se ha solubilizado, lo que indica un proceso bastante selectivo donde la celulosa sufre escasa degradación y sería apta para usos posteriores, por ejemplo para la fabricación de pasta celulósica. Las condiciones de operación ensayadas en estos procesos de autohidrólisis no son tan severas como para provocar la solubilización de la celulosa dado que la estructura cristalina de ésta hace que sea más difícil su hidrólisis que en las hemicelulosas (Casey, 1990). Sería un efecto positivo pues permitiría obtener la celulosa poco degradada como un subproducto valorizable (April, 1982; Patel, 1989). El mismo efecto se observa en el resto de materiales y temperaturas ensayadas, donde el porcentaje de glucosa (degradación de la celulosa) no supera el 2,8% en el caso de los tallos de girasol o el 1,6% en el caso de *Paulownia fortunei*, respecto al contenido de glucano en la materia prima original, aunque no se alcanzan los bajos niveles de degradación de la madera de *Eucaliptus globulus* que no supera el 0,5%.

En comparación con el eucalipto se observa el elevado contenido de oligómeros (tagasaste: 13,9%, tallos de girasol: 21,5%, *Paulownia fortunei*: 11,7%) que se puede obtener con respecto a la materia prima seca operando a la máxima temperatura (195ºC) en el caso del tagasaste o a 190ºC con los tallos de girasol o *Paulownia fortunei*. Las cantidades de oligómeros obtenidos con el tagasaste a temperaturas por debajo de 185ºC (3,3%-9,4%) y tallos de girasol a 180ºC (16,8%) pueden ser superiores a los obtenidos con el eucalipto (8,70%), y es de destacar la escasa presencia de productos de degradación como el furfural en sus licores y en los de la autohidrólisis de *Paulownia fortunei*.

Arundo donax ofrece los menores porcentajes de extracción de oligómeros y xilosa además de unos relativamente altos porcentajes de glucosa y ácido acético en la fase líquida de la hidrólisis. Todo ello, haría de *Arundo donax* el material menos apropiado de los estudiados para la explotación de estos procesos de autohidrólisis.

En general, en el caso de la autohidrólisis, tanto de los tallos de girasol como de *Paulownia fortunei*, podría proponerse el rango de temperaturas de 180ºC a 190ºC para minimizar la degradación de la fase sólida a la vez que se maximiza la extracción de xilano. Heitz (1991) y Garrote (2002) indican como a temperaturas en el entorno de 200ºC sucede una despolimerización importante de la celulosa y decrece el número de fibras de celulosa en el proceso de autohidrólisis.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quisieran agradecer el soporte económico del Grupo Empresarial ENCE, S.A. (Factoria de San Juan del Puerto. Huelva) y de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología del Gobierno Español y los Fondos Europeos para el Desarrollo CICYT-FEDER por los Proyectos CTQ2004-06564-C0404/PPQ y CTQ2006-10329.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ackerson, M., Ziobro, M., Gaddy, J.L. (1981). Two stage acid hydrolysis of biomass. Biotechnology and Bioengineering Symposium, 11: 103-112

Caparrós, S., Ariza, J., Garrote, G., López, F., Díaz, M.J. (2007). Optimization of Paulownia fortunei L. autohydrolysis-organosolv pulping as source of xylooligomers and cellulose pulp. Industrial Engineering Chemistry & Research, 46: 623-631

Caparrós, S., Garrote, G., Ariza, J., López, F. (2005). Autohydrolysis of Arundo donax L., a kinetc assessment. Industrial Engineering Chemistry & Research, 45 (26): 8909-8920

Casey, J.P. (1990). Pulpa y papel. Ed. Limusa. México.

Claassen P., Van Lier, J.B., Contreras, A., Van Niel, E., Sijtsma, L., Stams, A., de Vriess, S.S., Weusthuis, R.A. (1999). Utilisation of biomass for the supply of energy carriers. Applied Microbiology and Biotechnology, 52 : 741-755.

Czernik, S., French, R., Feik, C., Chornet, E. (2000) Production of hydrogen from biomass by pyrolysis/steam reforming. In : Gregoire-Padró, D., Lau, D., editors. Advances in hydrogen energy. New York : Kluwe Academic/Plenum Publishers, 87-91

Demirbas, A. (2007). Progress and recent trends in biofuels. Progress in Energy and Combustion Science, 33: 1-18

Galbe, M., Zacchi, G. (2002). A review of the production of ethanol from softwood. Applied Microbiology and Biotechnology, 59: 618-628

Garrote, G. 2001. Estudio del procesamiento hidrotérmico de materiales lignocelulósicos. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Vigo.

Goldstein, I., Pereira, J., Pittman, B., Strouse, B., Scaringelli, F. (1983). The hydrolysis of cellulose with superconcentrated hydrochloric acid. Biotechnology and Bioenergy Symposium, tomo 13 de Biotechnology and Bioenergy Symposium, 17-25

Goudriaan, F., van de Beld, B., Boerefijn, F.R., Bos, G.M., Naber, J.E., van der Wal, S., Zeevalkink, J.A. (2000). Thermal efficiency of the HTU® process for biomass liquefaction. Conferencia: Progress in thermochemical biomass conversion. Tyrol, Austria

Gray, K.A., Zhao, L., Emptage, M. (2006). Bioethanol. Currents Operation Chemistry and Biology, 10:141-146.

Hamelinck, C.H., Faaij, A.P.C. (2006). Outlook for advanced biofuels. Energy Policy 34: 3268-3283

Hauserman, W. (1995). From fundamental gasification research to commercial energy production: engineering and economic aspects. En: Biomass for energy, environment, agriculture and industry. Ed. Pergamon. Oxford. pp. 1836-1841

Izumi, Y., Kojo, A. (2003). Long-chain xylooligosaccharide compositions with intestinal function-imporving and hypolipemic activities, and their manufacture. JP Patent 2003048901

Jefferson, M. (2006). Sustainable energy development : performance and prospects. Renowables Energy, 31: 571-582

Jiménez, L., Jiménez, R., Rodríguez, A., Calero, A., Mutjé, P.(2002). Materias primas no madereras para la fabricación de papel. Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research. Paper, DC332. São Paul. Brasil.

Kalaycioglu, H.; Deniz, I.; Hiziroglu, S. (2005). Some of the properties of particleboard made from Paulownia. Journal of Wood Science, 51 (4): 410-414.

Kamm, B., Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. Applied Microbiology anc Biotechnology, 64:137-145.

Kim, S., Dale, B.E. (2004) Global potential bioethanol production from wasted crops and crops residues. Biomass and Bionergy, 26: 361-375

Lora, J.H., Glasser, W.G. (2002). Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. Journal of Polymer Environmental, 10: 39-48

Lynd, L.R., Wyman, C.E., Gerngross, T.U. (1999). Biocommodity engineering. Biotechnology Progress, 15: 777-793.

Mai, C., Kües, U., Militz, H. (2004). Biotechnology in the wood industry. Applied Microbiology and Biotechnology, 63: 477-494

Mead, D.J. (2005). Forest for energy and the role of planted trees. Critical Rewiew Plant Science, 24:407-421.

Menéndez, E. (1999). Posibilidades de uso energético de la biomasa. Ingeniería Química, 31: 252-256

Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretratment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology 92: 673-686

Nguyen, Q., Tucker, M.P., Keller, F.A., Eddy, F.P. (2000). Two stage dilute acid pre-treatment of softwoods. Applied Biochemistry and Biotechnology, 84-86: 561-576

Nimz, H.H., Casten, R. (1986). Chemical processing of lignocellulosics. Holz Roh-Werkstoff, 44: 207-212

Obernberger, I. (1998). Decentralized biomass combustion: state of the art and future development. Biomass and Bioenergy, 14: 33-56

Önnerud, H. and Gellerstedt, G. (2003). “Inhomogeneities in the chemical structure of hardwood lignins. Holzforschung, 57 (3): 255-265.

Ozcimen, D., Karaosmanoglu, F. (2004). Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. Renowables Energy, 29, 779-787

Pan X.J., Sano Y. (2005) Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid process. Bioresouce Technology, 96 (11): 1256-1263.

Pan, X., Arato., C., Gilkes, N., Gregg, D., Mabee, W., Pye, K., Xiao, Z., Zhang, X., Saddler, J. (2005). Biorefining of Softwoods Using Ethanol Organosolv Pulping: Preliminary Evaluation of Process Streams for Manufacture of Fuel-Grade Ethanol and Co-Products. Biotechnology and Bioengineering, 90 (4): 473-481

Pan, X., Gilkes, N., Kadla, J., Pye, K., Saka, S., Gregg, D., Ehara, K., Xie, D., Lam, D., Saddles, J. (2006). Bioconversion of Hybrid Poplar to Ethanol and Co-Products Using an Organosolv Fractionation Process: Optimization of Process Yield. Biotechnology and Bioengineering, 94 (5): 851-861

Pinto, P.C., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. (2005) Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping. Carbohydrate Polymers, 60 (4), 489-497.

Rijkens, B.A. (1984). Hydrolyses processes for lignocellulosic material. Presentado en: CECD Workshop Cellulose Programme. Brunscheweig.

Rivas, B., Domínguez, J.M., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2002). Bioconversion of posthydrolysed autohydrolysis liquors: an alternative for xylitol production from corncobs. Enzyme Microbiology and Technology, 31: 431-438.

Semelsberger, T.A., Borup, R.L., Greene, H.L. (2007) Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. Journal of Power Sources, 156 : 497-511

Shatalov, A.A., Pereira, H. (2002). Carbohydrate behaviour of Arundo donax L. in ethanol-alkali medium of variable composition during organosolv delignification. Carbohydrates Polymer, 49 (3): 331- 336.

Sjöström, E. (1981). Wood Chemistry: Fundamentals and applications. Ed. Academic Press. Nueva York.

Vázquez, M.J., Alonso, J.L., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2001). Xylooligosaccharide: manufacture and applications. Trends in Food Science and Technology, 11: 387-393

Ververis C., Georghiou K., Christodoulakis N., Santas P., Santas R. (2004) Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. Industrial Crops and Products, 19 (3): 245-254.

Viesturs, U., Teliševa, G., Dobele, G., Dižbite, T. (1995). Energy production from biomass: world experience. Proceedings Latv Academic Science. B, 9/10: 97-112

Vila, C., Santos, V., Parajó, J.C. (2003). Recovery of lignin and furfural from acetic acid-water-HCl pulping liguors. Bioresource Technology, 90: 339-344

Wang, D., Czernik, S., Chornet, E. (1998). Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils. Energy and fuel, 12, 19-24

Wright, J.D. (1988). Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis. Chemical Engineering Progress, 84: 62-74

Yonghao, N., Van Heiningen, A.R.P. (1996). Lignin removal from Alcell pulp by washing with ethanol and water. Tappi Journal, 79 (3): 239-243

FIGURAS Y TABLAS

Tabla 1. **Composición química de diversos materiales lignocelulósicos** (referencias bibliográficas)

	Arundo donax[1]	*Kenaf*[2]	*Aspen*[3]	*Eucalyptus Globulus*[4]	Paja de trigo[5]	*Miscanthus*[2]	*Paulownia Fortunei*[6,7]
Glucano, %	30,5	40,0	36,3	53,4	55,4	39,5	48,3; 37,4
Lignina Klason, %	15,8-22,0	13,4	19,3	-			22,1; 22,4
Holocelulosa	-	-	-	-	76,2	69,4	78,8; 71,0
Xilano, %	8,1	19,0	22,7	14,2	34,6	19,0	-
Arabano, %	0,6	1,8	0,6	0,4	5,6	1,8	-

*Porcentajes respecto a la material prima (100 kg sobre materia seca).
[1]. Shatalov, 2002; [2]. Ververis, 2004; [3]. Önnerud, 2003; [4]. Pinto, 2005; [5]. Pan, 2005;
[6]. Kalaycioglu, 2005; [7]. Jiménez, 2002

Tabla 2. Composición química del eucalipto, girasol, tagasaste, *Paulownia Fortunei* y *Arundo donax*

	Eucaliptus Globulus	Tallos de girasol	Tagasaste	*Paulownia Fortunei*	*Arundo*
Glucano, %	46,8	33,8	38,9	34,2	34,8
Lignina Klason, %	22,9	19,9	19,8	27,2	23,0
Holocelulosa	66,9	74,2	80,3	56,9	64,5
Xilano, %	16,6	23,9	19,9	18,3	19,4
Arabano, %	0,54	0,37	0,63	1,13	1,50
Grupos acetilo, %	3,49	4,32	4,39	3,31	3,40

*Porcentajes respecto a la material prima (100 kg sobre materia seca). Valor medio de cuatro replicados

Tabla 3.- Contenido en la fase líquida de oligómeros y monómeros respecto de la materia prima seca original y (/) respecto al contenido en cada fracción de polímero en la materia seca (oligómeros expresados como equivalentes en xilosa)

	Temperatura hidrotérmico (ºC)											
	Eucaliptus Globulus		**Tagasaste**			***Arundo donax***	**Tallos de girasol**			***Paulownia Fortunei***		
Porcentaje (%)	181ºC	196ºC (39)	175ºC	185ºC	195ºC	185ºC	180ºC	190ºC	200ºC	180ºC	190ºC	200ºC
Oligómeros	8,70/52,4	10,30/62,0	3,30/16,6	9,40/47,2	13,90/69,8	2,40/12,4	16,79/70,3	21,51/90,0	18,63/77,9	7,80/42,6	11,70/63,9	14,80/80,9
Glucosa	0,17/0,4	0,25/0,5	1,10/2,8	1,10/2,8	1,20/3,1	0,89/2,6	0,96/2,8	0,80/2,4	0,56/1,7	0,84/2,5	0,74/2,2	0,56/1,6
Xilosa	1,01/6,1	2,21/13,3	0,70/3,5	0,90/4,5	1,70/8,5	0,73/3,8	1,60/6,7	2,08/8,7	1,68/7,0	0,99/5,4	0,74/4,0	0,56/3,1
Arabinosa	-	-	0,20/31,7	0,40/63,5	0,60/95,2	0,15/10,0	0,24/64,9	0,48/100,0	0,48/100	0,38/33,6	0,48/42,5	0,47/41,6
Ác. Acético	0,21/6,0	0,40/11,5	0,20/4,6	0,40/9,1	0,80/18,2	1,26/37,1	0,88/20,4	1,90/44,0	3,70/85,6	0,40/12,1	0,74/22,4	0,98/29,6