

APROVECHAMIENTO DE LOS DESECHOS LIGNOCELULÓSICOS INDUSTRIALES

Jorge. L. Gómez¹, A. García¹, José. L. Lauceric¹, M. Yll¹, J. Luis-Orozco¹ C. Martín².

¹Dpto. Química e Ingeniería Química. Universidad de Matanzas, Cuba.
²Departamento de Química. Universidad de Umeå. SE-90187 Umeå, Suecia.
ariel.garcia174@gmail.com

Resumen

Muchos desechos industriales son quemados o dejados en los campos, creándose microvertederos y con ello problemas de contaminación ambiental. El uso de desechos agroindustriales para la generación de subproductos de alto valor agregado, contribuirá con el decrecimiento del costo en el mercado de artículos, que actualmente se fabrican mediante tecnologías sintéticas costosas. Materias primas baratas podrían disminuir apreciablemente este costo de producción y con ello, su precio de venta. Varios productos se pudieran fabricar a partir de desechos generados en los procesos productivos, ejemplos de ello, son: la xilosa, los oligosacáridos, el carbón activado, etanol celulósico, bakelita, ácido galacturónico y pectinas, entre otros. La producción a gran escala de los mismos, usando desechos industriales, requiere la creación de nuevas tecnologías. La monografía, mediante consulta de la bibliografía existente, muestra de forma amena como desechos de procesos industriales, pueden ser convertidos en productos de alto valor agregado.

Abstract

Industries generate great quantity of wastes, which are burnt or left in fields, where they cause contamination problems. The use of the agro-industrial wastes for the generation of sub-products of high added value, will contribute with the decrease of its market cost. At this moment much of these products are manufactured by means of expensive technologies. The use of cheap raw materials will diminish the production cost of the articles and its sale prices. There are a lot of products possible to produce from industrial wastes, such as xylose, oligosaccharides, activated carbon, cellulosic ethanol, bakelite, galacturonic acid and pectins, among others. Their great scale production from industrial wastes will require the creation of new technologies. This monograph, using a current bibliography, shows an interesting way to transform industrial process wastes into high added value products.

Introducción

El desarrollo científico–tecnológico ha incrementado el uso de algunos materiales sintéticos y sustancias químicas con fines domésticos e industriales. Muchos de estos artículos se producen a partir de materias primas costosas, y en algunos casos, su proceso de fabricación es tóxico a la salud y al medio ambiente. Lo anterior, ha estimulado el interés de los científicos en la búsqueda de alternativas para la sustitución de materias primas y tecnologías por otras menos costosas.

Entre las materias primas de interés, se encuentran los materiales lignocelulósicos (muchos desechos agroindustriales son materiales lignocelulósicos), los cuales constituyen fuentes renovables abundantes y ricas en compuestos fenólicos, ejemplo de los cuales se tiene la lignina, utilizada para la producción de resinas como la bakelita (Cruz, 2014), y carbohidratos como la celulosa y las hemicelulosas, para la elaboración de xilosa, oligosacáridos, etanol celulósico (García, 2014), y carbón activado, entre otros muchos productos de alto valor agregado.

La xilosa es un azúcar con aplicaciones, como fuente de carbono, en procesos fermentativos. La principal aplicación de la xilosa es su bioconversión a xilitol, un edulcorante natural que es usado en el tratamiento de la diabetes (Rodríguez-Chong, *et al.*, 2004).

Los oligosacáridos son polímeros formados de monosacáridos unidos por enlaces O-glicosídicos, con un número de unidades monoméricas entre 2-10, y son conocidas sus propiedades como ingredientes potenciales para la producción de alimentos funcionales.

El carbón activado es un material adsorbente, que presenta disímiles usos en la industria, de ahí su alto precio de venta. Con vista a su disminución, se hace necesario utilizar materias primas baratas como precursores de su fabricación, tales como los materiales lignocelulósicos.

Según Pichs (2011), el etanol celulósico, sustancia que puede ser producida a gran escala partiendo de materias primas lignocelulósicas, está tecnológicamente bajo estudio y se encuentra en el centro de atención de las grandes corporaciones, las empresas agroindustriales y los gobiernos, además de recibir un fuerte apoyo de los medios de comunicación. Actualmente, se presenta como la solución sostenible para reducir, e incluso, sustituir el uso de combustible fósiles en el sector del transporte. Este planteamiento realizado por Delmar Mattes para el caso de Brasil, se hace extensible como idea global.

La bakelita es un plástico sintético termoestable que se obtiene por reacciones de condensación alcalina entre el fenol y el formaldehído, en presencia de hidróxido de sodio (Santana, 2013). Sustituir el fenol por una sustancia de más fácil adquisición, reduciría su costo de producción, además que haría el proceso de producción de bakelita una tecnología más amigable ambientalmente, debido a las ya conocidas propiedades dañinas para el medio ambiente y la salud que posee el fenol (Cruz, 2014).

Si se tiene en cuenta la importancia de estos productos químicos y la disponibilidad de desechos agroindustriales, sería razonable invertir tiempo y dinero en el desarrollo de tecnologías para la elaboración de estos materiales.

Desarrollo

Los desechos agrícolas son una fuente renovable y de bajo costo para la elaboración de productos químicos. Según Garrote, *et al.* (2001), en España por ejemplo, alrededor de 16 millones de toneladas métricas de desechos agrícolas son producidos anualmente.

Xilosa.

La xilosa, un edulcorante natural, es también una sustancia que inhibe el desarrollo de células cancerígenas, posee bajo valor calórico y negativo calor de disolución (Rodríguez-Chong, *et al.*, 2004).

El principal producto a obtener de la xilosa es el xilitol, el cual pudiera producirse a partir de residuos lignocelulósicos a bajo costo. La producción biotecnológica de xilitol, es una alternativa barata comparada con su producción vía química. El xilitol, ha recibido mucha atención debido a su potencial uso como edulcorante natural de alimentos, reductor de caries dentales, y sustituto del azúcar para diabéticos. El recobrado de xilitol a partir de las fracciones de xilanos oscila entre los 50-60 %, u 8-15 % del material empleado (Saha, 2003).

Las soluciones de xilosa comerciales, se usan para la producción de astaxanthin por *Phaffia rhodozemat* (Téllez-Luis, *et al.*, 2002).

Téllez-Luis, *et al.*, (2002), comentan además, que el interés de usar xilosa como fuente de carbono para la proliferación de levadura, podría ser realizado si el medio fermentativo es preparado a partir de hidrolizados lignocelulósicos de materia primas baratas, en vez de usar xilosa comercial.

Bagazo de caña de azúcar como materia prima lignocelulósica.

El bagazo de caña de azúcar, un material lignocelulósicos muy estudiado, constituye una materia prima potencial para obtener xilosa. El bagazo de caña de azúcar es el residuo fibroso obtenido después de moler la caña. Está constituido principalmente de celulosa (35-54%), hemicelulosas (11-37%) y lignina (15-32%) en su pared celular y de azúcares libres adheridos al material. La hidrólisis de este material para obtener disoluciones de xilosa tiene una doble consecuencia, la eliminación de tales desechos, y la generación de productos de valor agregado, lo cual incrementa la economía del proceso. Esta materia prima sirve como fuente de alimento animal, y para la producción de energía, pulpa, papel y tableros (Banerjee y Pandey, 2002).

Alrededor del 50% de la fibra de bagazo de caña de azúcar se utiliza para generar vapor en los centrales azucareros (Edwards, 1991), el remanente es apilado, produciéndose muchas veces combustión espontánea dentro de la pila (Dawson, *et al.*, 1990).

En Cuba, el bagazo constituye el combustible fundamental para la producción de energía en los centrales azucareros, por lo que la ignición espontánea en la pila es poco probable, debido a que la acumulación de este material es mínima y el que se almacena posee un alto contenido de humedad (alrededor 50%). Por lo mencionado, se considera en este trabajo que el bagazo de caña de azúcar en Cuba no es un desecho.

Aunque el bagazo, al quemarse en las calderas para producir energía, también contamina el aire incrementándose las emisiones de monóxido de carbono (Gámez, *et al.*, 2006), se hace necesario su combustión debido a la necesidad energética de la industria y de la población, necesidad que de no ser suplida con bagazo, sería entonces suplida a partir de combustibles fósiles, los cuales resultan más negativos aun.

En el bagazo, los principales polímeros hemicelulósicos, son los arabinoxilanos, con alto contenido en xilosa y bajo en arabinosa (Aguilar, *et al.*, 2002), por lo que este material resulta atractivo en medios fermentativos basados en xilosa.

Los componentes no azucarados de los licores provenientes del procesamiento de la biomasa muestran propiedades antioxidantes y antimicrobianas (Cruz, *et al.*, 2001), por lo que su utilización reemplazaría a los fabricados vía química. Los compuestos solubles en acetato de etilo, presentes en estos licores con actividad antioxidante, ofrecen la posibilidad de desarrollo comercial en los campos alimentarios y de cosméticos (Garrote, *et al.*, 2004).

Oligómeros.

Si el material lignocelulósico es tratado con agua a altas temperaturas y presiones se autohidroliza produciendo los xilanos contenidos en las hemicelulosas, y xilosa como productos mayoritarios (Garrote, *et al.*, 2001). Este proceso de autohidrólisis podría ser orientado hacia la producción de xilooligosacáridos (XO) y lograr que entre 60-70% de los xilanos iniciales sean convertidos XO, usados como aditivos alimenticios con su favorable efecto en la flora intestinal (Ishihara, *et al.*, 1995) o en medios fermentativos para el crecimiento de bacterias benéficas.

Como los desechos agrícolas son de naturaleza lignocelulósica, con celulosa, hemicelulosas y lignina, como componentes estructurales, su procesamiento químico puede ser comprendido de acuerdo a la filosofía de “Biorefinamiento de biomasa” (Myerly, *et al.*, 1981), el cual se basa en la separación de las “fracciones”, de acuerdo a sus propiedades químicas.

Etanol a partir de materiales lignocelulósicos.

El decrecimiento de las reservas globales de portadores energéticos fósiles ha generado extensa investigación sobre el tema. La búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles ha llevado a proponer al etanol como una alternativa promisoría. El uso del etanol mezclado con gasolina en motores adaptados para estas mezclas y en vehículos que solo usa etanol como combustible ha sido un paso importante a la búsqueda de alternativas. Para producir etanol celulósico se hace necesario fermentar la glucosa proveniente de la celulosa contenida en la red formada por esta, las hemicelulosas y la lignina en la pared celular. Este proceso es más complejo que como se menciona y se lleva a cabo mediante pretratamiento de la materia prima, seguido de un proceso de sacarificación y posterior fermentación. Esta última, puede realizarse unida a la sacarificación en un proceso bien estudiado como la sacarificación y fermentación simultánea (SSF). El pretratamiento, antes mencionado, es necesario además para reducir la cristalinidad de la celulosa y favorecer el ataque de las enzimas. Martín *et al.*, (2014), obtuvo celulosa menos cristalina al pretratar cáscaras del fruto de la *Jatropha curcas* con agua a 100°C y posterior tratamiento con ácido sulfúrico diluido.

Los azúcares producidos son fermentados mediante la acción de microorganismos. Como es sabido, la levadura panadera no puede metabolizar azúcares de cinco átomos de carbono, debido a lo cual la xilosa, proveniente de la hidrólisis de las hemicelulosas, no podría ser convertida en etanol. Con vista a incrementar la producción de etanol, se hace necesaria la síntesis del mismo a partir de otros microorganismos, o de la misma *Saccharomyces cerevisiae* genéticamente modificada. Varios son los microorganismos fermentativos que están disponibles para la producción de etanol a partir de xilosa, entre la que se destaca la *Pichia stipitis*. Este microorganismo puede producir hasta 0,46 g de etanol por gramo de xilosa que metaboliza, pero no puede crecer anaeróbicamente (Shi *et al.*, 1999; Roca y Olsson, 2003).

El rendimiento de etanol por bagazo de caña utilizado, ha sido reportado por varios autores. Martín, (2002), plantea que el rendimiento de etanol se incrementó desde 0,13 a 0,16 y 0,18 g/g bagazo seco, cuando los hidrolizados fueron detoxificados con tratamientos con *Laccasa* y *Overliming*, respectivamente.

Según Saha, (2003), Morjanoff y Gray (1987), reportaron que la sacarificación enzimática de 100 g de bagazo de azúcar de caña después de la explosión con vapor con ácido sulfúrico al 1%, 220°C, 30 segundos y relación agua-sólido 2:1, rindió 65,1 g de azúcares.

Un 67% de la lignina puede ser removida mediante deslignificación oxigenada de pulpeo Kraft de la pulpa de madera blanda (Draude *et al.*, 2001; Saha, 2003). Este método pudiera ser factible cuando se quiere obtener derivados de lignina.

Entre las patentes presentadas para la producción de etanol celulósico, destaca la presentada por el grupo Alkenol, el cual, al asumir una disponibilidad de 1000 toneladas de bagazo seco por día, con un contenido promedio de celulosa/hemicelulosas igual a 75%, podría producir 98 toneladas de etanol/t bagazo. Si se tiene en cuenta que la producción de CO₂ es aproximadamente el 48% del contenido de azúcares, se obtendrían hasta 98000 t/año. La producción de yeso, podría ser de 7800 toneladas anuales. La torta de lignina, la cual posee cierta cantidad de celulosa no reactiva, podría contabilizar hasta 87000 t/año. Para mantener esta producción, la planta necesitaría 8 MWatt de electricidad (180000-300000 lb/hora de vapor), 6500 t/año de cal y 12500 t/año de ácido sulfúrico (Cuzens y Miller, 1997).

A nivel industrial, la planta de Abengoa en Hugoton, estado de Kansas, EEUU, inició la producción de etanol celulósico de segunda generación. La construcción en la biorefinería finalizó a mediados de agosto y comenzó produciendo etanol celulósico a finales de setiembre. Tiene capacidad para producir hasta 25 MM de galones de etanol celulósico por año. La planta utiliza como materias primas solo biomasa de segunda generación, como son los residuos no-alimenticios de cultivos agrícolas. Adicionalmente, la planta genera 21 MW de electricidad renovable utilizando los sólidos de la biomasa residual del proceso de conversión a etanol. Esto es suficiente para auto abastecerse y suministrar el exceso de energía a la comunidad local del condado Stevens (NOTIETANOL, No 17, 2014).

Carbón activado.

El carbón activado consiste en capas hidrofóbicas de grafito y grupos funcionales hidrofílicos en su superficie con alta área superficial. Este material es un efectivo adsorbente para remover variedades de contaminantes orgánicos e inorgánicos en líquidos y gases (Song *et al.*, 2010).

González, (2005), plantea que la estructura del carbón activado recuerda en cierta medida a la del grafito, ya que contiene unidades estructurales constituidas por capas paralelas de átomos de carbono ordenados en hexágonos regulares.

El carbón activado es un material carbonizado sometido a reacción con gases oxidantes como el dióxido de carbono o el aire, o con vapor de agua. También es preparado mediante la adición de productos químicos como el ácido fosfórico, el cloruro de cinc, ácido clorhídrico, ácido nítrico y bases como el hidróxido de sodio.

El objetivo de la activación es aumentar su microporosidad, lo cual le confiere a los carbones activados una capacidad de adsorción elevada, y de aquí su uso en la purificación de líquidos y gases.

Los carbones activados son preparados mediante dos formas principalmente: granulados y en polvo. Comparado con otros adsorbentes comerciales, tiene un amplio espectro de actividad adsorbente y

excelente estabilidad física y química (Gad y El-Sayed, 2009). Algunos carbones activados son modificados con surfactantes catiónicos para la adsorción de contaminantes aniónicos, lo cual ha sido foco de atención de estudios recientes como el de Hong *et al.*, (2009). A los carbones que se les han hecho modificaciones químicas en la superficie han demostrado tener mayor poder de adsorción que los carbones activados vírgenes.

Conclusiones

El desarrollo científico–tecnológico ha incrementado el uso de materiales sintéticos y sustancias químicas con fines domésticos e industriales a partir de materias primas costosas, por lo que una alternativa para la obtención de productos de alto valor agregado con menor costo es mediante el aprovechamiento de los desechos agroindustriales. Varios son los artículos comerciales que se pueden obtener a través de esta vía, entre los que se encuentran: la xilosa, el carbón activado, el etanol y la bakelita. La monografía mostró el uso que se le puede dar a estos tipos de materiales.

Bibliografía

- Aguilar, R.; Ramírez, JA.; Garrote, G.; Vázquez, M. 2002. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of Food Engineering* 55. p 309–318.
- Banerjee, R. y Pandey, A. 2002. Bio-industrial applications of sugarcane bagasse: A technological perspective. *International Sugar Journal*, 104. p 64–67.
- Cruz, J. M.; Domínguez, J. M.; Domínguez, H.; Parajó J. C. 2001. Antioxidant and antimicrobial effects of extracts from hydrolysates of lignocellulosic materials. *Journal Agric. Food Chem*, 49.
- Cruz, M. 2014. Evaluación de la deslignificación alcalina de la cáscara de arroz para su aprovechamiento en la obtención de resinas fenólicas. Tesis presentada en opción al Título de Ingeniero Químico. Universidad de Matanzas. Cuba. 80 p.
- Cuzens, J. y Miller, J. (1997). Acid hydrolysis of bagasse for ethanol production. *Renewable Energy* 10, (2/3). PII: S0960-1481(96)00079-1. p 285-290.
- Dawson, M.; Dixon, T.; Inkerman, P. 1990. Proceedings of the Australian Society of Sugarcane Technologists. p 199.
- Edwards, B. 1991. Proceedings of the Australian Society of Sugarcane Technologists. 227 p.
- Gad. H. M. y El-Sayed. A.A. 2009. Activated carbon from agricultural by –products for the removal of Rhodamine –B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 57. p 385-470.

- Gámez, S.; González-Cabriales, J.J.; Ramírez, J.A.; Garrote, G.; Vázquez, M. 2006. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *Journal of Food Engineering* 74. p 78–88.
- González, L. 2005. Elaboración de adsorbentes a partir de lodo de EDARS urbanas para la remoción de contaminantes orgánicos. *Tesis Doctoral*. Univ. de Girona. España. 100 p.
- García, A.; Cara, C.; Moya, M.; Rapado, J.; Puls, J.; Castro, E.; Martín, C. 2014. Dilute sulphuric acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of *Jatropha curcas* fruit shells for ethanol production. *Ind. Crops Prod* 53. p 148–153.
- Garrote, G.; Domínguez, H.; Parajó, J.C. 2001. Kinetic modelling of corncob autohydrolysis. *Process Biochemistry* 36. p 571–578.
- Garrote, G.; Domínguez, H.; Parajó, J.C. 2004. Production of Substituted Oligosaccharides by Hydrolytic Processing of Barley Husks. *Ind. Eng. Chem. Res*, 43. p 1608-1614.
- Hong, H.J.; Kim, H.; Lee, J.; Yang, W. 2009. Removal of anionic contaminants by surfactant modified powdered activated carbon (SM-PAC) combined with ultrafiltration. *J Hazard Matter* 170. p 1242-1246.
- Ishihara, M.; Nagao, Y.; Shimizu, K. 1995. Physiological activities of xylo-oligosaccharides. *8th International Symposium on Wood Pulping Chemistry*. Jyväskylä, Finland. p 17–22.
- Martín, C.; Galbe, M.; Fredrik, C.; Hahn-Hägerdal, B.; Jönsson, L. (2002). Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilising *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology* 31. p. 274-282.
- Martín, C.; García, A.; Schreiber, A.; Puls, J.; Saake, B. 2014. Combination of water extraction with sulphuric acid pre-treatment for enhancing the enzymatic hydrolysis of *Jatropha curcas* shells. *Industrial Crops and Products*. Article in press.
- Morjanoff, P.J. y Gray P.P. (1987). Optimization of steam explosion as method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymatic saccharification. *Biotechnol Bioeng* 29. p. 733-741.
- Myerly, R. C.; Nicholson, M. D.; Katzen, R.; Taylor, J. M. 1981. The forest refinery. *Chemtech* 11. p 186-192.
- Pichs, R. 2011. Cambio climático: enfoques desde el sur. Editorial casa Ruth. La Habana, Cuba. 270 p.
- Revista NOTIETANOL, Año 10, No. 17, Noviembre, 2014. Descargado el 20 de Octubre del 2014 de http://www.biofuels-news.com/industry_new.

- Roca, C. y Olsson, L. (2003). Increasing ethanol productivity during xylose fermentation by cell recycling of recombinant *Saccharomyces cerevisiae*.
- Rodríguez-Chong, A.; Ramírez, J.; Garrote, G.; Vásquez, M. 2004. Hydrolysis of sugarcane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Journal of Food Engineering* 61. p 143–152.
- Saha, B. (2003). Hemicellulose bioconversion. *J Ind Microbiol Biotechnol* 30. p 279-291.
- Santana, Y. 2013. Aislamiento de lignina de bagazo de caña de azúcar para su aprovechamiento en la obtención de resinas fenólicas. *Tesis en opción al título de Ingeniero Químico*. Universidad de Matanzas. Cuba. 86 p.
- Shi, Q.; David, B.; Sherman, F.; Cruz, J.; Jeffries, T. W. (1999). Disruption of the cytochrome c gene in xylose-utilizing *Pichia stipitis* leads to higher ethanol production. *Yeast* 15. p. 1021-1030.
- Song, X. L.; Cheng, Y.; Liu, L.; Qu, X. 2010. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. *Desalination* 255. p 78-83.
- Téllez-Luis, S.J.; Ramírez, J.A.; Vásquez, M. 2002. Mathematical modelling of hemicellulosic sugar production from sorghum straw. *Journal of Food Engineering* 52. p 285–291.
- Yu, EKC, Saddle JN (1985). Biomass conversion to butanediol by simultaneous saccharification and fermentation. *Trends Biotechnol* 3. p 100-104.