

FRACCIONAMIENTO DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR POR PREHIDRÓLISIS ÁCIDA Y TRATAMIENTO CON GLICEROL

FRACTIONATION OF SUGARCANE BAGASSE BY ACID PREHYDROLYSIS AND GLYCEROL TREATMENT

Horacio Fraguela¹, José L. Laucérica¹, George Jackson de Moraes Rocha², Isaias Barbosa Soares³, Carlos Martín^{1,4*}.

Afiliaciones:

¹Grupo de Tecnología de Biorrecursos, Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad de Matanzas, Cuba

² Departamento de Biotecnología, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Brasil;

³ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil;

⁴ TU Institute of Wood Research, Hamburg 21031, Germany.

*Autor para la correspondencia. Dirección actual: Department of Chemistry, Umeå University, SE-901 87, Umeå, Sweden; E-mail: carlos.martin@chem.umu.se)

Resumen

El uso de los materiales lignocelulósicos como fuentes de biocombustibles, químicos y alimentos en las biorrefinerías del futuro es un tópico de interés científico creciente. La refinación de la biomasa lignocelulósica implica una etapa de fraccionamiento que puede ser realizada por distintos métodos, incluyendo el uso de ácidos y disolventes orgánicos. El uso del glicerol en la refinación de biorrecursos lignocelulósicos permitiría aprovechar el exceso de ese producto generado en la producción de biodiesel. En el presente trabajo se investigó el uso del glicerol como agente deslignificante en el fraccionamiento de bagazo de caña de azúcar. La deslignificación se realizó con glicerol al 50 %, a 121°C durante 2 horas. En algunos experimentos la deslignificación fue catalizada con NaOH. Se investigó, además, la combinación de la prehidrólisis ácida (a 121, 160 y 195°C) con el tratamiento con glicerol. Se logró una alta remoción de la lignina y una buena preservación de la celulosa. Los mejores resultados se alcanzaron con el tratamiento combinado con prehidrólisis a 121°C, en el que se logró solubilizar el 74,4 % de la lignina contenida en el bagazo crudo y recuperar en estado sólido el 64,4% de ella. El tratamiento permitió, además, solubilizar una parte considerable de las hemicelulosas y preservar en la pulpa el 94,4% de la celulosa inicial.

Palabras Claves: Glicerol, tratamientos organosolv, hidrólisis ácida, deslignificación, bagazo de caña de azúcar, biorrefinerías.

Abstract

The use of lignocellulosic materials as sources of biofuels, chemicals, and foodstuffs in future biorefineries is an issue of growing scientific interest. Refining lignocellulosic biomass involves the fractionation of the raw material using different methods, including the use of acids and organic solvents. The use of glycerol in refining lignocellulosic bioresources would allow the utilisation of the surplus of that by-product of the biodiesel production. In this work, the use of glycerol in the delignification of sugarcane bagasse is investigated. The delignification was performed with 50% (w/w) glycerol, at 121°C for 2 h either with or without NaOH catalysis. The combination of acid prehydrolysis (at 121, 160 and 195°C) with glycerol treatment was also investigated. Both direct and combined treatments led to high lignin removal and good preservation of cellulose. The best effectiveness was achieved in the combined treatment with prehydrolysis at 121°C, which resulted in the solubilisation of 74.4 % of the lignin contained in raw bagasse, with 64.4 % of it recovered in solid state. Furthermore, that treatment led to a considerable hemicelluloses solubilisation and to the recovery in the pulp of 94.4 % of the initial cellulose.

Key words: Glycerol, organosolv treatments, acid hydrolysis, delignification, sugarcane bagasse, biorefineries.

1. Introducción

Debido a la inminencia del agotamiento de los combustibles fósiles y a preocupaciones por el efecto invernadero, durante los últimos años se ha incrementado el interés por las fuentes renovables de energía. Los biocombustibles de primera generación, como el etanol de maíz y de jugo de caña y el biodiesel de aceites de colza y soya, se han identificado como alternativas a los carburantes de origen fósil y ya se comercializan exitosamente en numerosos países [1]. Sin embargo, la producción de combustibles a partir de fuentes de alimentos y la explotación de tierras cultivables con fines energéticos es un asunto muy polémico. En ese sentido, los materiales lignocelulósicos [2] y los aceites de oleaginosas no comestibles [3] constituyen materias primas alternativas para la producción de etanol y biodiesel, respectivamente.

El bagazo de caña de azúcar es un material lignocelulósico con gran potencial para la producción de etanol celulósico en países como Cuba y Brasil [4]. Actualmente el bagazo es usado como la principal fuente para satisfacer las necesidades energéticas de las fábricas de azúcar y las destilerías de etanol y para generar electricidad para la red pública. Sin embargo, se ha demostrado que con mejoras tecnológicas en las calderas es posible satisfacer los requerimientos energéticos de los ingenios con la mitad del bagazo producido. El exceso de bagazo puede ser utilizado en diferentes aplicaciones, incluyendo la producción de etanol celulósico.

El bagazo, al igual que otros materiales lignocelulósicos, está compuesto por celulosa, hemicelulosas, lignina y pequeñas cantidades de sustancias extractivas y minerales [2, 5]. Para poder convertir el bagazo en etanol es necesario realizar la hidrólisis, química o enzimática, de la celulosa. Sin embargo, la celulosa nativa es muy poco reactiva debido a que su superestructura cristalina y su entrecruzamiento con la lignina y las hemicelulosas dificultan el acceso de las enzimas y de los agentes químicos [6].

Se han propuesto diferentes métodos de pretratamiento para facilitar la hidrólisis enzimática de la celulosa, y conjuntamente con procesos de deslignificación adecuados, fraccionar los materiales lignocelulósicos de acuerdo a una filosofía de biorefinerías [7]. En una biorrefinería lignocelulósica, encaminada a la utilización racional de la biomasa, el pretratamiento debe permitir una separación eficiente de la celulosa, las hemicelulosas y la lignina, y preservar sus propiedades para producir diferentes

productos, tales como combustibles, nuevos materiales, químicos y alimentos. El desarrollo de métodos lo suficientemente enérgicos como para lograr la separación total del complejo celulosa-hemicelulosas-lignina y lo suficientemente blandos como para evitar la degradación de los principales componentes de la biomasa es un reto para la ingeniería química de hoy [4, 8].

Entre los métodos de pretratamiento más efectivos se encuentran los basados en el uso de ácidos y de disolventes orgánicos. La prehidrólisis ácida es un método de pretratamiento muy conocido, y el ácido sulfúrico es el agente más usado [9]. En una investigación reciente realizada por este grupo se demostró la efectividad del uso de una mezcla de los ácidos sulfúrico y acético para hidrolizar las hemicelulosas del bagazo y activar la celulosa para la hidrólisis enzimática [4].

Los métodos organosolv, basados en la solubilización de la lignina con disolventes orgánicos, han demostrado su potencialidad para el fraccionamiento de los materiales lignocelulósicos y para aumentar la accesibilidad de la celulosa a las enzimas hidrolíticas [10]. Diferentes disolventes, incluyendo alcoholes y ácidos alifáticos, pueden ser utilizados como agentes deslignificantes. Los alcoholes más usados son metanol y etanol, los cuales tienen bajos costos, pero son volátiles e inflamables, mientras que otros alcoholes han resultado menos atractivos debido a sus relativamente altos costos [11]. Una limitación de los métodos organosolv es el riesgo asociado a la inflamabilidad y la volatilidad de los disolventes empleados.

El glicerol, un alcohol trihidroxilado, por su baja volatilidad ofrece una alternativa más segura que otros disolventes. Además, el uso del glicerol en la refinación de materiales lignocelulósicos es una vía para aprovechar el exceso de ese producto generado en la producción de biodiesel. El glicerol es el principal subproducto de la reacción de transesterificación utilizada para la conversión de los aceites en biodiesel. Aunque el glicerol crudo puede ser valorizado en las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria, la producción extensiva de biodiesel ya ha comenzado a saturar el mercado, por lo que se requieren de nuevas soluciones para emplear el exceso de ese producto [12]. La efectividad del tratamiento con glicerol en la deslignificación y en la activación de la celulosa ha sido demostrada en materiales como madera [13], paja de trigo [12], y tallos de maíz [14]. Recientemente se reportó que el pretratamiento con glicerol de bagazo de caña de azúcar conduce a elevados grados de solubilización de las hemicelulosas y la lignina y a una alta conversión en la hidrólisis enzimática [15, 16].

En aras de separar la solubilización de las hemicelulosas y de la lignina, en el presente trabajo se investiga un proceso en el cual el bagazo es fraccionado en un proceso en dos etapas que incluye una prehidrólisis ácida seguida de un tratamiento con glicerol. La combinación del tratamiento con glicerol con la prehidrólisis ácida no ha sido reportada previamente en la literatura.

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

El bagazo de caña de azúcar, generosamente donado por una fábrica de azúcar (Usina Central Olho D'Água, Pernambuco, Brasil), se secó al aire hasta un contenido de humedad de aproximadamente 12% y se conservó en bolsas plásticas hasta el momento de su utilización. Una porción del material se molió hasta un tamaño de partícula de 16/60 mesh y se usó en los análisis de composición química.

2.2 Análisis de la materia prima

El contenido de humedad, minerales, sustancias extractivas, carbohidratos estructurales y lignina en el bagazo crudo se determinaron según los procedimientos analíticos del

Laboratorio Nacional de Energía Renovable de los EE.UU. (NREL). La humedad se determinó gravimétricamente luego de secar una muestra de bagazo a 105°C [17]. Los componentes minerales se determinaron como cenizas luego de incinerar una alícuota de la materia prima a 550°C [18]. Las sustancias extractivas se determinaron por extracción con etanol en un aparato de Soxhlet [19].

La celulosa y las hemicelulosas se determinaron por hidrólisis ácida analítica del material libre de extractos seguido por la cuantificación de los azúcares y los productos de degradación por HPLC (Shimadzu C- R7A, Japón). Los azúcares (celobiosa, glucosa, xilosa y arabinosa) y el ácido acético fueron separados con una columna Aminex HPX 87H (Bio-Rad, EE.UU.) a 45°C usando H₂SO₄ a 5 mM como fase móvil a un flujo de 0,6 mL min⁻¹, y fueron detectados con un detector de índice de refracción (Shimadzu RID-6A). El furfural y el hidroximetilfurfural (HMF) fueron separados en una columna RP-18 (Hewlett-Packard, EE.UU.) y detectados con un detector ultravioleta (Shimadzu SPD-10A) a 25°C usando una fase móvil compuesta por una mezcla acetonitrilo-agua (1:8) con ácido acético al 1% a un flujo de 0,8 mL min⁻¹. Las concentraciones de glucosa, celobiosa y HMF se usaron para calcular el contenido de celulosa, mientras que el contenido de hemicelulosas se calculó en base a las concentraciones de xilosa, arabinosa, ácido acético y furfural. La lignina se determinó gravimétricamente a partir del residuo sólido de la hidrólisis [20].

2.3. Prehidrólisis ácida

La prehidrólisis a 160 y 195°C se realizó en un reactor rotatorio de 20 L con calentamiento eléctrico (Regmed EU/E 20, Brasil). Un kilogramo de bagazo se mezcló con 10 L de una disolución de ácidos sulfúrico y acético.

Ambos al 1% (m/v). Una vez cargada la mezcla de reacción, el reactor se cerró herméticamente y se calentó hasta la temperatura de trabajo durante 10 min. A continuación, el reactor fue despresurizado gradualmente hasta alcanzar presión atmosférica y cuando la temperatura descendió a 70°C se realizó la descarga. El material pretratado se filtró a vacío y el filtrado se conservó congelado. La torta de filtración (bagazo prehidrolizado) se lavó exhaustivamente con cuatro porciones de 15 L de agua tibia (70°C) y se secó al aire a temperatura ambiente. Una porción del bagazo prehidrolizado se conservó para el análisis químico y el resto se utilizó en la deslignificación. Para la prehidrólisis a 121°C, 50 gramos de bagazo se mezclaron con 500 mL de la disolución ácida en un frasco de 2,5 L y se calentó durante 30 minutos en un autoclave. El resto del procedimiento fue similar al empleado en los experimentos a 160 y a 195°C. Todas las prehidrólisis se realizaron por duplicado.

2.4. Tratamiento con glicerol

A 5 g de bagazo crudo o prehidrolizado se le añadió una disolución de glicerol en agua al 50% (m/m) hasta alcanzar 100 g de mezcla. En algunos casos en la mezcla se incluyó 0,5 g de hidróxido de sodio. La mezcla de reacción se calentó a 121°C durante 2 h en autoclave. Al concluir ese tiempo, el autoclave fue despresurizado gradualmente y el frasco se enfrió hasta 70°C. A continuación, el material se filtró a vacío, y se lavó inicialmente con 100 mL de disolución de glicerol y luego con abundante agua, hasta alcanzar un pH neutro. La torta de filtración (pulpa) se secó al aire durante una semana, y luego se pesó y se le determinó el contenido de humedad para poder calcular el rendimiento. El licor obtenido se conservó a 4°C para la posterior precipitación de la lignina.

2.5. Precipitación de la lignina

Los licores obtenidos en la filtración se acidificaron (hasta pH 2,0) con HCl, luego se calentaron a 80°C durante 2 h y se dejaron reposar 24 h a temperatura ambiente. La lignina precipitada se recuperó por filtración a vacío, se lavó con agua destilada y se secó a 105°C hasta masa constante.

2.6. Análisis de los sólidos tratados

El rendimiento de todos los sólidos tratados (bagazo prehidrolizado y pulpas) se determinó gravimétricamente. La lignina, polisacáridos fácilmente y difícilmente hidrolizables se determinaron por hidrólisis ácida en dos etapas [21] seguida de la cuantificación espectrométrica de los azúcares reductores totales y por la determinación gravimétrica de la lignina insoluble en ácido. El contenido de azúcares reductores totales en el hidrolizado se determinó por el método del ácido dinitrosalicílico [22].

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de la materia prima

Se realizó un riguroso trabajo analítico que permitió la caracterización completa del bagazo utilizado, el cual procedía de una fábrica de azúcar del estado de Pernambuco, Brasil. La composición química resultó comparable a la reportada para bagazo de Cuba [2], México [23], y para otros lotes procedentes de Brasil [24]. El contenido de polisacáridos en el material resultó superior al 72%, incluyendo 45,5% de celulosa y 27% de hemicelulosas (Tabla 1). El alto contenido de celulosa indica el gran potencial del material para su conversión en etanol u otros productos según la ruta de sacarificación. La lignina resultante de la suma de la fracción insoluble en ácido (lignina de Klason) y de la fracción soluble se cuantificó como lignina total y ascendió a 21,1%. Este procedimiento sólo se utilizó para la materia prima, pues en los análisis de los materiales tratados sólo se determinó la lignina de Klason por ser una vía más sencilla y rápida.

Tabla 1. Composición química del bagazo crudo

Componentes	Contenido, % (m/m)
Celulosa	45,5 (1,1)
Hemicelulosas	27,0 (0,8)
Lignina total *	21,1 (0,9)
Minerales	2,2 (0,1)
Sustancias extractivas	4,6 (0,3)

*Suma de la lignina de Klason y de la lignina soluble en ácido-

3.2. Prehidrólisis ácida

La prehidrólisis ácida se realizó con el objetivo de solubilizar una parte de las hemicelulosas de modo que se pudiese potenciar la deslignificación ulterior con glicerol. La prehidrólisis se realizó en tres diferentes condiciones para evaluar el efecto de la temperatura (121, 160 y 195°C) en la solubilización de las hemicelulosas y en la recuperación de la celulosa y la lignina en el material prehidrolizado. Se utilizó una mezcla de los ácidos sulfúrico y acético que había resultado muy efectiva en un estudio previo con bagazo de caña de azúcar a 195oC [4]. La prehidrólisis resultó en una disminución del rendimiento de materia seca con el incremento de la temperatura debido a la solubilización de los diferentes componentes, fundamentalmente de las hemicelulosas (Tabla 2).

Tabla 2. Rendimiento de materia seca y contenido de polisacáridos fácilmente hidrolizables (PSFH), polisacáridos difícilmente hidrolizables (PSDH) y lignina de Klason lignin en el bagazo crudo y pretratado por hidrólisis ácida

Temperatura de pretratamiento, °C	Rendimiento, %	PSFH, %	PSDH, %	Lignina de Klason, %
-	100	35,0	41,5	18,5
121	90,9	28,6	44,6	18,6
160	74,2	13,8	55,1	21,3
195	63,0	4,4	60,7	23,4

El contenido de hemicelulosas, las cuales fueron expresadas como polisacáridos fácilmente hidrolizables (PSFH), disminuyó sostenidamente con el aumento de la temperatura de prehidrólisis (Tabla 2). El diagrama de recuperación de los principales componentes en los sólidos prehidrolizados muestra que la solubilización de las hemicelulosas aumentó desde 26% en la prehidrólisis a 121°C hasta 92% en la realizada a 195°C (Fig. 1). El rendimiento de sólidos y la solubilización de hemicelulosas en el experimento a 195°C coinciden con los resultados obtenidos previamente con bagazo en esas mismas condiciones [4].

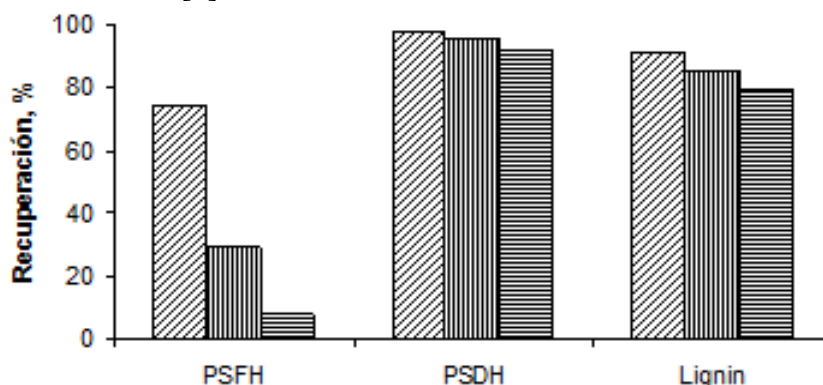


Figura 1. Recuperación de los polisacáridos fácilmente hidrolizables (PSFH), polisacáridos difícilmente hidrolizables (PFDH) y lignina durante la prehidrólisis ácida de bagazo de caña de azúcar a 121°C (columnas con trama diagonal), 160°C (trama vertical) y 195°C (trama horizontal)

Como resultado de la solubilización de las hemicelulosas ocurrió un enriquecimiento del bagazo en celulosa. El contenido de celulosa, expresado como polisacáridos difícilmente hidrolizables (PSDH), pasó de 41,5% en el bagazo crudo a 44,6 % en el material prehidrolizado a 121 °C, y luego se incrementó sucesivamente a 55,1 y 60,7% en los materiales pretratados a 160 y 195°C, respectivamente (Tabla 2). La recuperación de la celulosa fue alta en las tres prehidrólisis, y el valor más alto (98,1%) se alcanzó en el experimento realizado a 121°C (Fig. 1).

El contenido de lignina aumentó con la temperatura, aunque de manera menos espectacular que la celulosa (Tabla 2). La recuperación de lignina en los sólidos prehidrolizados fue relativamente alta, y varió entre 80 y 91% con el máximo a 121°C (Fig. 1). La alta recuperación de la lignina y la buena preservación de la celulosa a 121°C, hacen que la hidrólisis a esa temperatura sea un método de interés para una posterior deslignificación en un proceso acorde a una filosofía de biorrefinerías, a pesar de que la solubilización de las hemicelulosas no haya resultado la máxima.

3.3. Tratamiento directo con glicerol

Los rendimientos de pulpa obtenidos en el tratamiento del bagazo directamente con glicerol indican que durante el proceso ocurrió una merma del 11-18% del peso inicial del material (Tabla 3), lo que es una consecuencia de la solubilización de la lignina. El contenido de lignina de Klason disminuyó de 18,5% (Tabla 2) en la materia prima a 7-14% en las pulpas obtenidas en la deslignificación.

Tabla 3. Rendimiento de materia seca y contenido de polisacáridos fácilmente hidrolizables (PSFH), polisacáridos difícilmente hidrolizables (PSDH) y lignina de Klason en la pulpa del tratamiento directo de bagazo de caña de azúcar

Adición de NaOH	Rendimiento, %	PSFH, %	PSDH, %	Lignina de Klason, %
No	89,0	40,7	43,5	14,0
Sí	82,4	38,8	49,7	7,0

El grado de deslignificación fue de 24,3% en el tratamiento no catalizado y de 62,2% en el proceso con catálisis alcalina (Fig. 2), lo que revela que la acción deslignificante del glicerol es estimulada por la presencia de NaOH en la mezcla de reacción. Este resultado es coincidente con lo observado previamente en el tratamiento de madera (*Ailantus altissima* y *Spruce orientalis*) [14] y otros materiales lignocelulósicos (paja de trigo, conchas de avellana y tallos de tabaco y maíz) [13] con glicerol en presencia de sustancias alcalinas como NaOH y Na₂CO₃, en los que se observó un incremento en el grado de deslignificación con el aumento de la concentración de álcali. Debe señalarse, no obstante, que el grado de delignificación en el presente trabajo fue menor que el alcanzado por Demirbas [13], el cual resultó 80-98% para los materiales no madereros. La diferencia puede ser atribuida a la temperatura de reacción, la cual en el estudio de Demirbas [13] fue de 300°C, mientras que en el presente trabajo fue de apenas 121°C.

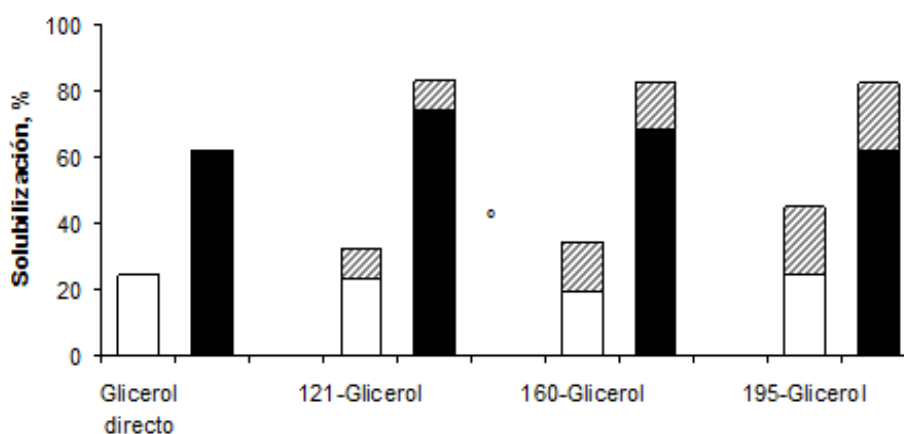


Figura 2. Porcentaje de solubilización de la lignina durante el tratamiento del bagazo de caña de azúcar en presencia (columnas negras) y en ausencia de NaOH (columnas blancas). La trama diagonal indica la solubilización ocurrida durante el pretratamiento ácido

Un aspecto interesante del tratamiento directo con glicerol fue su alta selectividad hacia la remoción de la lignina. En la pulpa se logró recuperar casi el 99% de los PSDH (Fig. 3), mientras que la solubilización de los PSFH fue inferior al 9% (Fig. 4), lo que indica que el glicerol no ejerció ningún efecto destructivo de relevancia sobre la celulosa y las hemicelulosas. La acción selectiva del glicerol sobre la lignina fue previamente demostrada en los trabajos que antecedieron este estudio [15, 16].

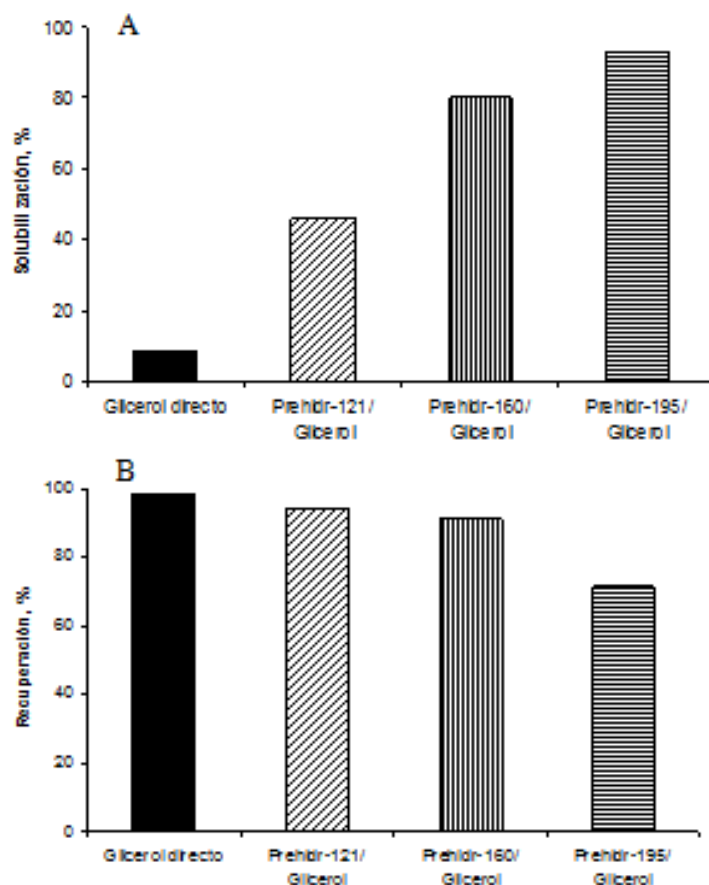


Figura 3. Solubilización de los polisacáridos fácilmente hidrolizables (A) y recuperación de los polisacáridos difícilmente hidrolizables (B) en las pulpas resultantes del tratamiento directo (columna negra) y en los tratamientos combinados (simbología similar a la de la Fig. 1).

3.4. Tratamiento combinado

Como vía de aumentar la efectividad de la deslignificación se procedió a combinar el tratamiento con glicerol y la prehidrólisis ácida. Para ello, el bagazo previamente hidrolizado con tratamientos ácidos a diferentes temperaturas fue tratado con glicerol. Para los materiales obtenidos bajo todas las condiciones de prehidrólisis se observó una disminución del contenido de lignina por la acción del glicerol. Por ejemplo, el contenido de lignina de Klason disminuyó desde 18,6% (Tabla 2) en el bagazo prehidrolizado a 121oC hasta 6,6-16,0% en las pulpas obtenidas por tratamiento combinado (Tabla 4). La deslignificación lograda en los tratamientos combinados fue más profunda que la alcanzada en el tratamiento directo. El grado de deslignificación de 68,2 y 74,4% alcanzado en los materiales prehidrolizados a 121 y 160oC, respectivamente (Fig. 2) fue claramente superior al 62,2% alcanzado en el tratamiento directo. Esto evidencia la efectividad de la prehidrólisis para favorecer la acción del glicerol como agente deslignificante.

Tabla 4. Rendimiento de materia seca y contenido de polisacáridos fácilmente hidrolizables (PSFH), polisacáridos difícilmente hidrolizables (PSDH) y lignina de Klason en la pulpa del tratamiento combinado de bagazo de caña de azúcar

Temperatura de pretratamiento, °C	Adición de NaOH	Rendimiento, %	PSFH, %	PSDH, %	Lignina de Klason, %
121	No	88,8	30,6	51,4	16,0
121	Sí	72,2	28,8	61,1	6,6
160	No	83,5	17,7	57,9	20,5
160	Sí	71,4	13,2	73,2	9,5
195	No	80,0	8,2	59,8	22,1
195	Sí	70,6	6,1	66,9	12,6

El grado de deslignificación en los procesos combinados fue aún mayor si se tiene en cuenta que una parte de la lignina ya se había solubilizado durante la prehidrólisis ácida. La deslignificación total en los procesos combinados, considerando la fracción de la lignina eliminada en la prehidrólisis, fue de alrededor de 82% (Fig. 2). Por otra parte, la deslignificación total fue comparable para los tres tratamientos combinados, ya que en todos los casos una menor solubilización de la lignina en el tratamiento con glicerol se compensó con una mayor solubilización en la etapa de prehidrólisis.

En los tratamientos combinados, al igual que en el tratamiento directo, el poder deslignificante del glicerol se acentuó en presencia de NaOH. Además, la deslignificación alcanzada en los procesos sin catálisis alcalina fue comparable en el tratamiento directo y en los combinados, y los valores alcanzados fueron de apenas 20 y 24%. Este resultado revela que en ausencia de NaOH el pretratamiento ácido no estimuló la remoción de la lignina.

En general la selectividad de los tratamientos combinados fue inferior a la del tratamiento directo. Aparentemente, la prehidrólisis ácida incrementó la susceptibilidad de los polisacáridos, especialmente de las hemicelulosas, a reaccionar con el glicerol. No obstante, debe destacarse que los pretratamientos a temperaturas más bajas fueron menos agresivos (Fig. 3-A, B). Así, la recuperación de la celulosa fue bastante alta (94,4%) en la pulpa del tratamiento combinado con prehidrólisis a 121oC y fue aceptable (91,1%) cuando la prehidrólisis se realizó a 160oC (Fig. 3-B).

3.5. Precipitación de la lignina

La acidificación de los licores permitió precipitar y recuperar una parte considerable de la lignina solubilizada. La recuperación fue mayor en los tratamientos catalizados con NaOH. En todos los tratamientos combinados se logró mejor recuperación que en los tratamientos directos (Fig. 4). El tratamiento más efectivo fue el combinado con prehidrólisis a 121°C, el cual permitió recuperar el 64,4% de la lignina contenida en el bagazo crudo.

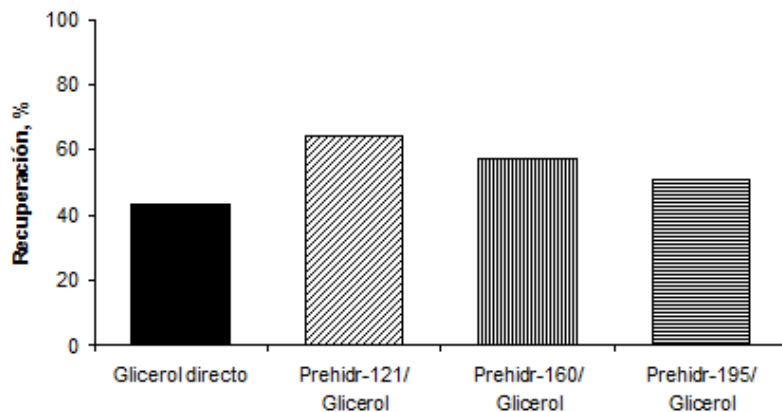


Figura 5. Porcentaje de recuperación de la lignina inicial por precipitación de los licores

4. Conclusiones

- El glicerol fue efectivo en la solubilización de la lignina del bagazo, no ejerció ningún efecto destructivo de relevancia sobre la celulosa y las hemicelulosas, y su poder deslignificante se acentuó en presencia de NaOH.
- La introducción de una etapa de prehidrólisis ácida antes de la deslignificación incrementó la acción deslignificante del glicerol y permitió un adecuado fraccionamiento del bagazo. El pretratamiento combinado con prehidrólisis a 121°C propició una solubilización máxima de la lignina (74,4%), una considerable remoción de las hemicelulosas y la recuperación del 94,4% de la celulosa en la pulpa obtenida. Además, con ese tratamiento fue posible precipitar de los licores el 64,4% de la lignina contenida en el bagazo crudo.
- Los tratamientos investigados confirman el potencial del fraccionamiento de biomasa lignocelulósica como una vía de utilización del excedente de glicerol generado por la producción de biodiesel.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al apoyo de la Agencia Suiza de Cooperación para el Desarrollo (proyecto BIOMAS-Cuba), al programa de cooperación CNPq-MES (proyecto No. 490830/2006-4), la International Foundation for Science (proyecto No. F/3563-2), la Fundación Alexander von Humboldt y la Delegación Territorial del CITMA en Matanzas (proyecto No. 510104).

6. Bibliografía

- [1] A.K. Agarwal, Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science* 33 (2007) 233-271.
- [2] C. Martín, Y. López, Y. Plasencia, E. Hernández, Characterisation of agricultural and agro-industrial residues as raw materials for ethanol production, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 20 (2006) 443-446.
- [3] C. Martín, A. Moure, G. Martín, E. Carrillo, H. Domínguez, J.C. Parajó, J.C., Fractional characterisation of jatropha, neem, moringa, trisperma, castor and candlenut seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba, *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 533-538.
- [4] G.J.M. Rocha, C. Martín, I.B. Soares, A.M. Souto-Maior, H. Baudel, C.A.M. Abreu, Dilute mixed- acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 663-670.
- [5] D. Fengel, G. Wegener, G., *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, 1989.
- [6] Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology* 83 (2002) 1-11.
- [7] F. Carneiro, L.C. Duarte, F.M. Gírio, Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments, *Journal of Scientific & Industrial Research* 67 (2008) 849-864.
- [8] B. Yang, C.E. Wyman, Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol, *Biofuels, Bioproducts, Biorefining* 2 (2008) 26-40.
- [9] M.J. Taherzadeh, K. Karimi, Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review, *International Journal of Molecular Sciences* 9 (2008) 1621-1651.
- [10] X. Zhao, K. Cheng, D. Liu, D., Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis, *Applied Microbiology and Biotechnology* 85 (2009) 815-827.

- [11] P. Chaudhuri, Solvent pulping of bagasse-a process and system concept, TAPPI Pulping Conference Proceedings (1996) 584-594.
- [12] F. Sun, H. Chen, Organosolv pretreatment by crude glycerol from oleochemicals industry for enzymatic hydrolysis of wheat straw, *Bioresource Technology* 99 (2008) 5474-5479.
- [13] A. Demirbas, Aqueous glycerol delignification of wood chips and ground wood, *Bioresource Technology* 63 (1998) 179-185.
- [14] M.M. Küçük, Delignification of biomass using alkaline glycerol, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 27 (2005) 1245-1255.
- [15] C. Martín, J. Puls, B. Saake, A. Schreiber, Effect of glycerol pretreatment on component recovery and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse, *Cellulose Chemistry and Technology* 45 (2011) 487-494.
- [16] C. Martín, J. Puls, A. Schreiber, B. Saake, Optimisation of sulphuric acid-assisted glycerol pretreatment of sugarcane bagasse. *Holzforschung* (2013) Accepted.
- [17] A. Sluiter, B. Hames, D. Hyman, C. Payne, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, J. Wolfe, Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42621. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 1998.
- [18] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, Determination of ash in biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42622. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 1998.
- [19] A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, Determination of extractives in biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42619. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 1998.
- [20] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker, Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42618. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 1998.
- [21] N.G. Bazarnova, *Khimija Drevesiny y e osnovnykh komponentov. Utchebnoe posobiye. Altaiyskii Gosudarstvennyi Universitet. Barnaul, Russia, 2002.*
- [22] G.L. Miller, Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, *Analytical Chemistry* 31 (1959) 420-428.
- [23] R. Sanjuán, J. Anzaldo, J. Vargas, J. Turrado, J., R. Patt, Morphological and chemical composition of pith and fibers from Mexican sugarcane bagasse, *Holz als Roh- und Werkstoff* 59 (2001) 447-450.
- [24] G.J.M. Rocha, J.S. Silva, Comparative study of cellulose pulps obtained from sugarcane bagasse pretreated by an acid solution and by steam explosion, *Proceedings of the XVI Brazilian Congress of Chemical Engineering-COBEQ, Santos, SP, Brazil (2005) 255-257.*