

BIORREFINERÍA DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS. *EUCALIPTUS GLOBULUS*



¿QUÉ TENEMOS?.
CARACTERIZACIÓN
QUÍMICA

¿CÓMO LO HACEMOS?



Y con todo esto..., ¿PARA
QUE SIRVE?

MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS.

EUCALIPTUS GLOBULUS

VENTAJAS

- **Rápido crecimiento**
- **Alto contenido en celulosa**
- **Buen rendimiento en pasta**
- **Buenas propiedades fibras**

MAIN COMPONENTS OF LIGNIFIED PLANT ISSUES: - THE SUBSTRATES



HARDWOODS



SOFTWOODS



ANNUAL PLANTS

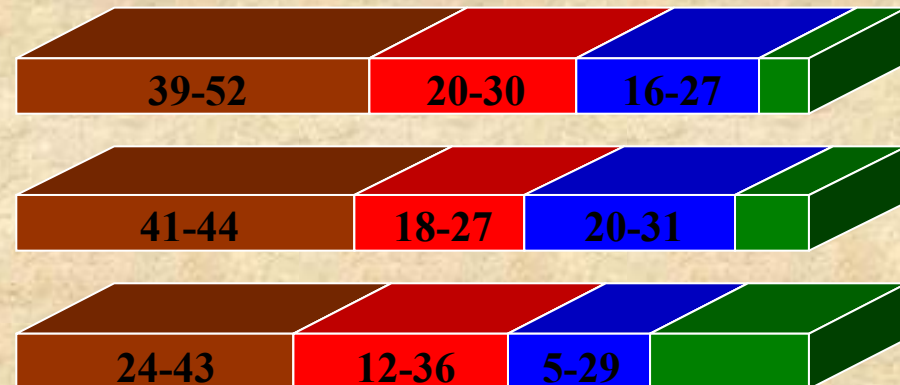
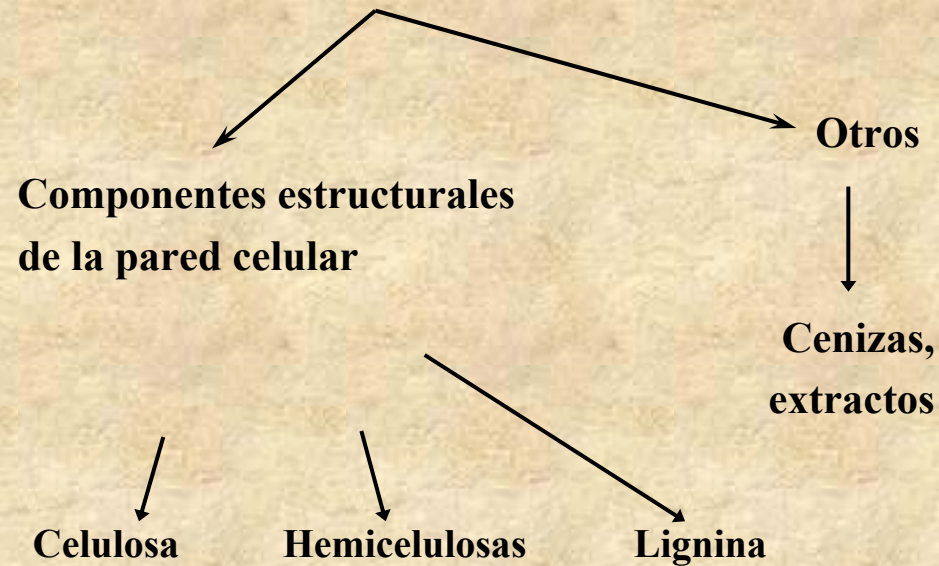
Cellulose	40-50%	33-42%	25-40%
Hemicellulose			
Xylan	15-30%	5-10%	15-30%
Glucomannan	2-5%	14-20%	1-2%
Lignin	20-25%	27-32%	10-20%
Protein	<1%	<1%	1-5%
Pectins	varying		
Extractives	varying		

Frondosas

Coníferas

**Materiales
agrícolas**

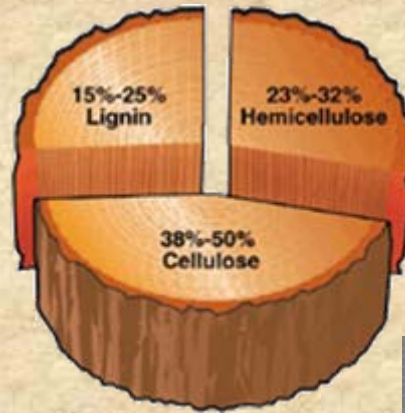
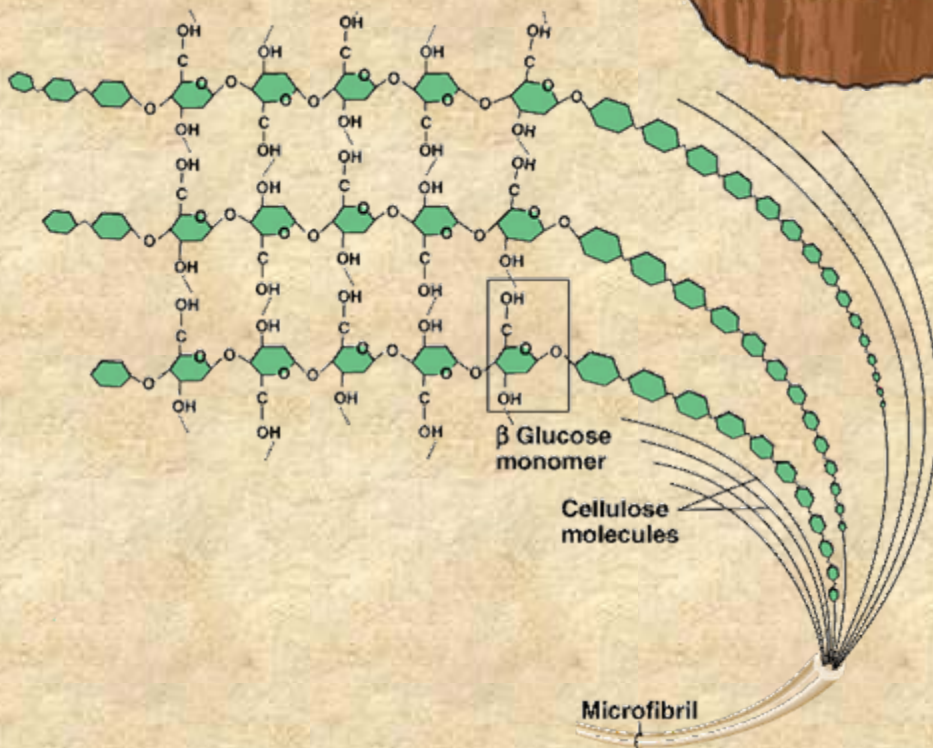
COMPOSICIÓN (base seca)



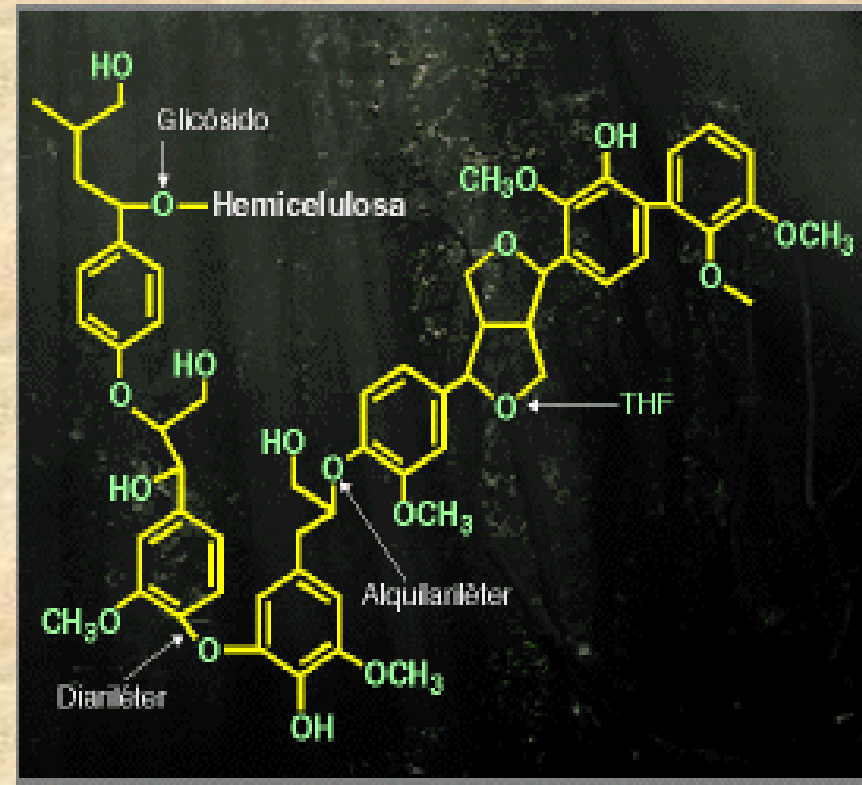
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

➤ Componentes mayoritarios $\approx 90\%$

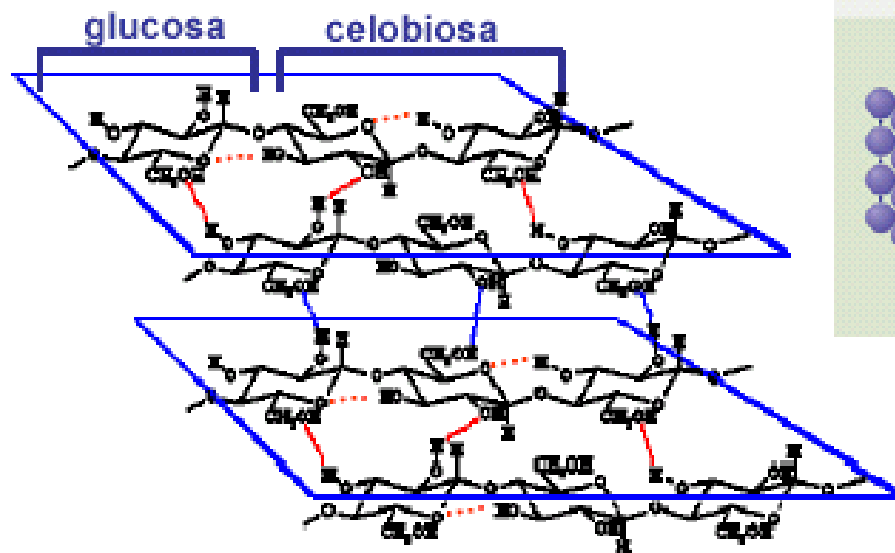
Celulosa



Lignina



Estructura cristalina de la celulosa



Crystalline cellulose

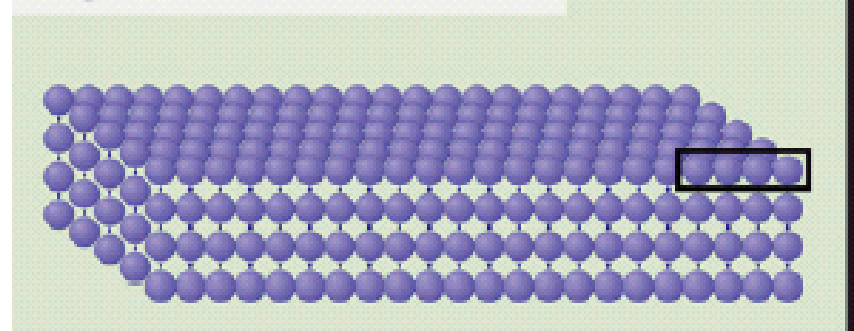


Tabla 1: Niveles de celulosa, hemicelulosa y lignina en biomasa

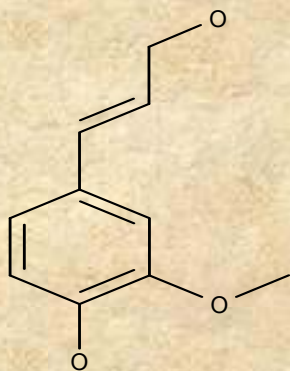
BIOMASA	% peso seco
Celulosa	40-60%
Hemicelulosa	20-40%
Lignina	10-25%

Tabla 1: Composición de la lignocelulosa en plantas vasculares

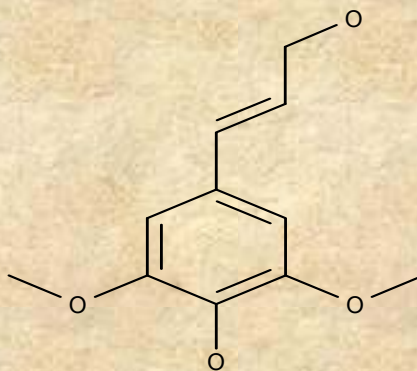
Fuente	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Hierbas	25-40%	25-30%	10-30%
Arbustos	45-50%	25-35%	25-35%
Arboles	45-55%	24-40%	18-25%

Monómeros de la lignina

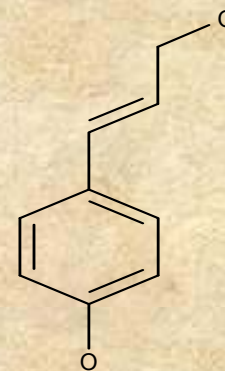
Alcoholes precursores



trans-coniferílico

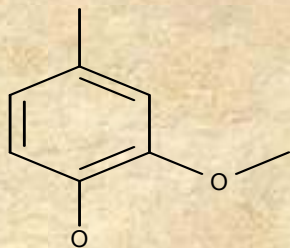


trans-sinapílico

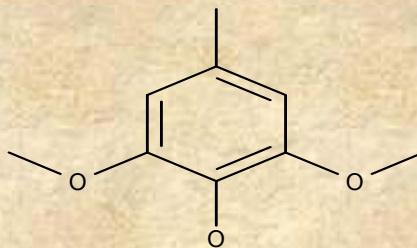


trans-para-cumarílico

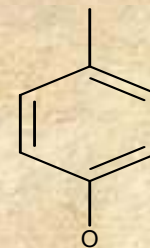
Grupos aromáticos correspondientes



guayacilo



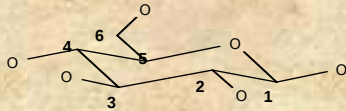
siringilo



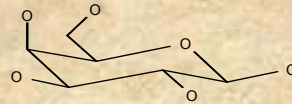
para-hidroxifenilo

Monómeros hemicelulósicos

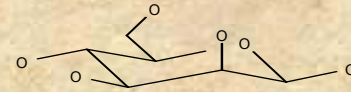
Hexosas



**β -D-Glucosa
(G)**



**β -D-Galactosa
(Ga)**

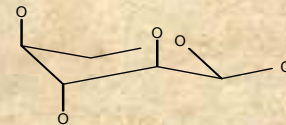


**β -D-Manosa
(M)**

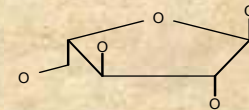
Pentosas



**β -D-Xilosa
(X)**

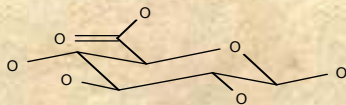


**β -L-Arabinosa
(arabinopiranos, Ap)**

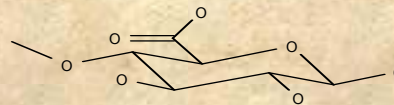


**α -L-Arabinosa
(arabinofuranosa, Af)**

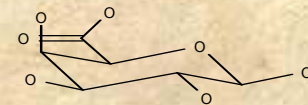
Ácidos urónicos



**Ácido D-Glucourónico
(Gu)**

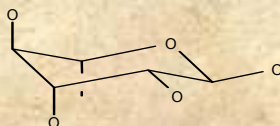


Ácido 4-O-metil-D-glucourónico (mGu)

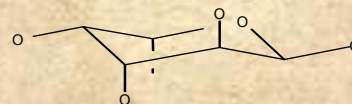


Ácido D-Galactourónico (Gau)

6-deoxi hexosas

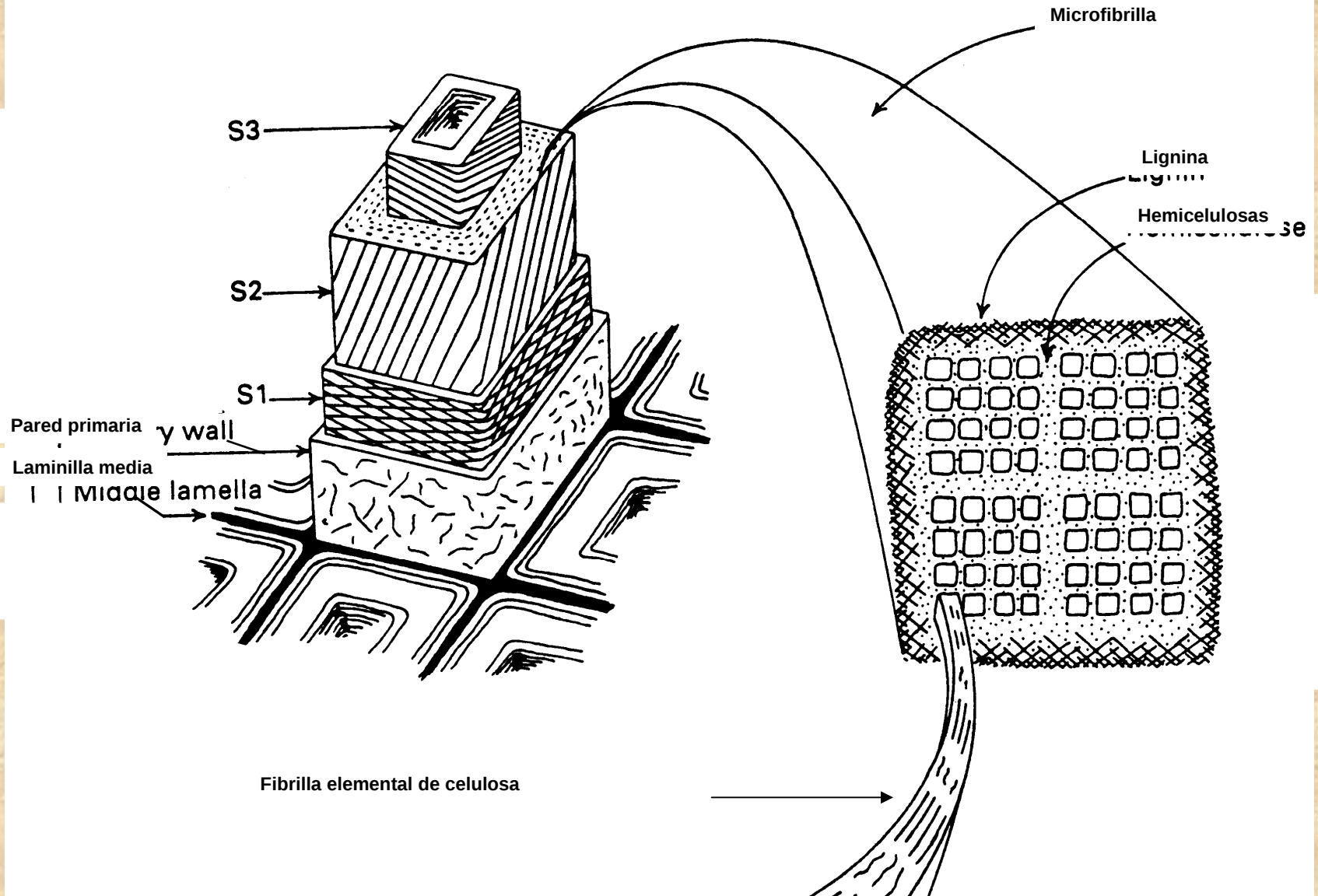


**L-Ramnosa
(R)**



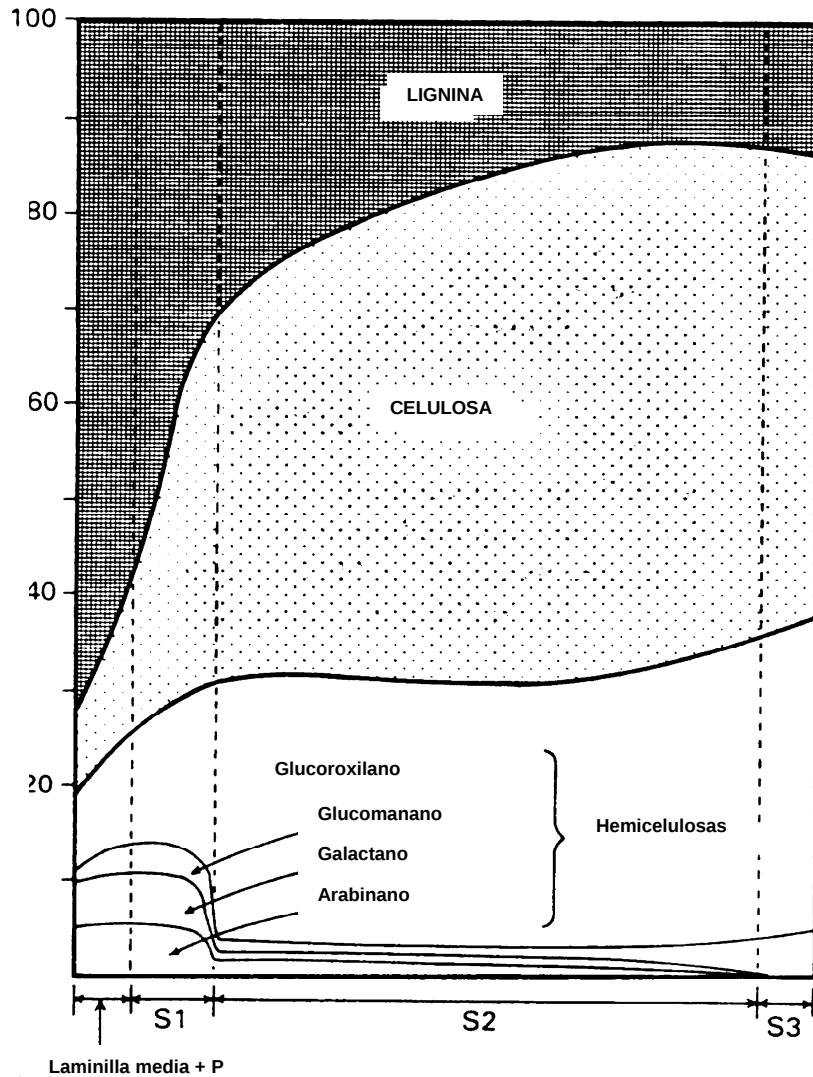
**L-Fucosa
(F)**

Esquema de la pared celular

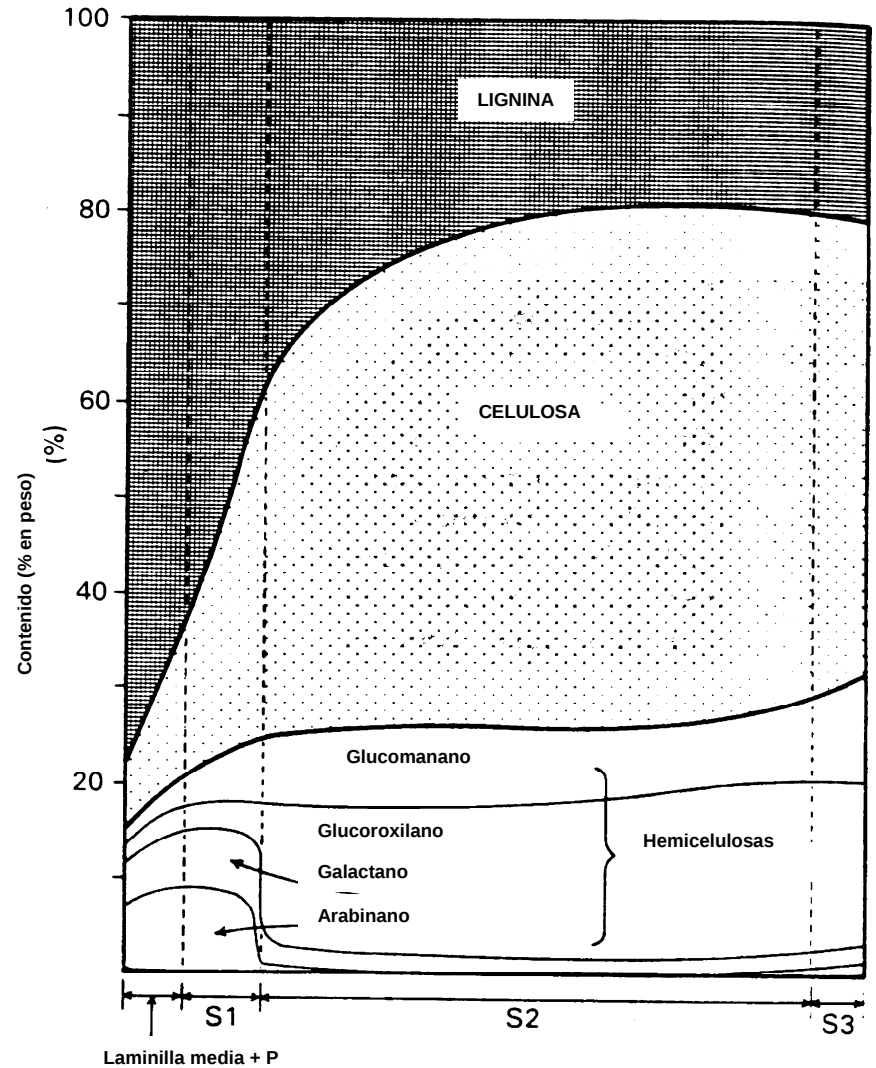


Distribución química en la pared celular

a)



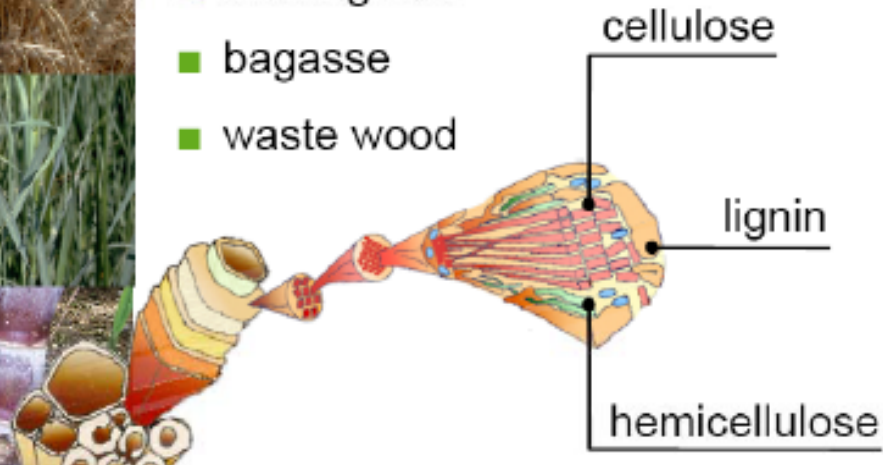
b)



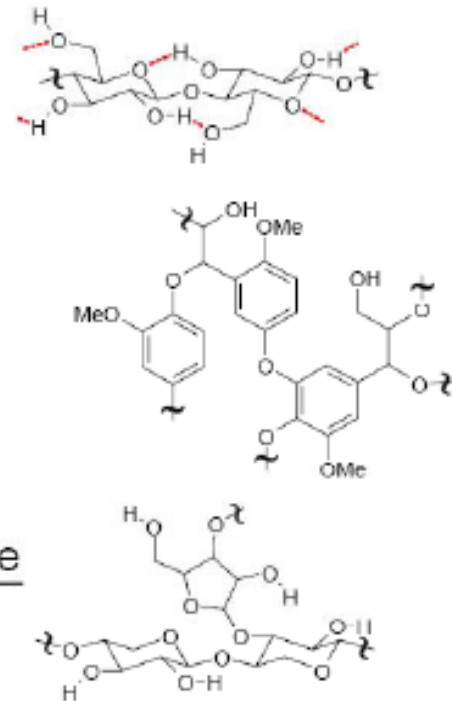
RESUMIENDO LOS ASPECTOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA



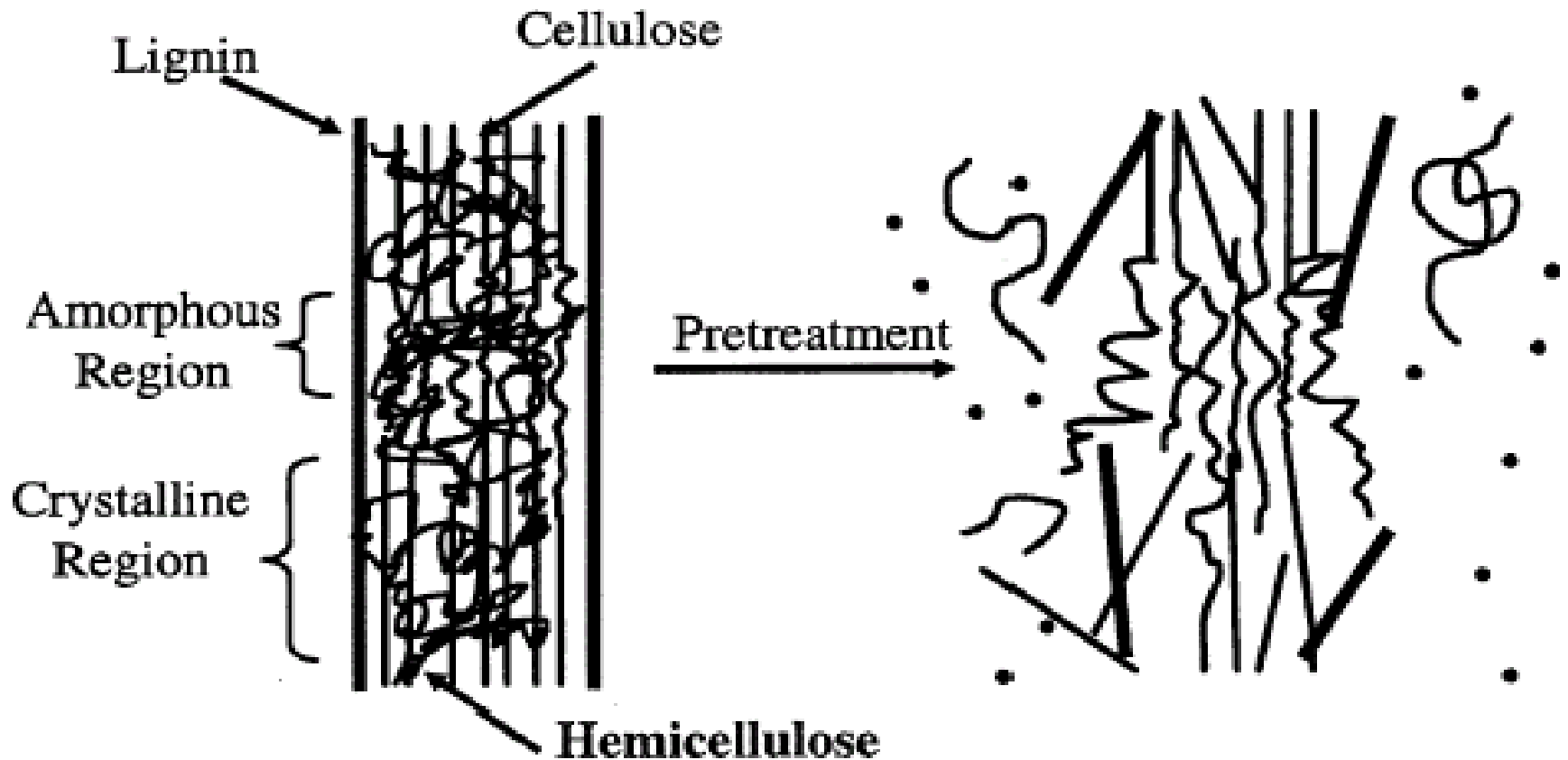
- wheat straw
- switchgrass
- bagasse
- waste wood



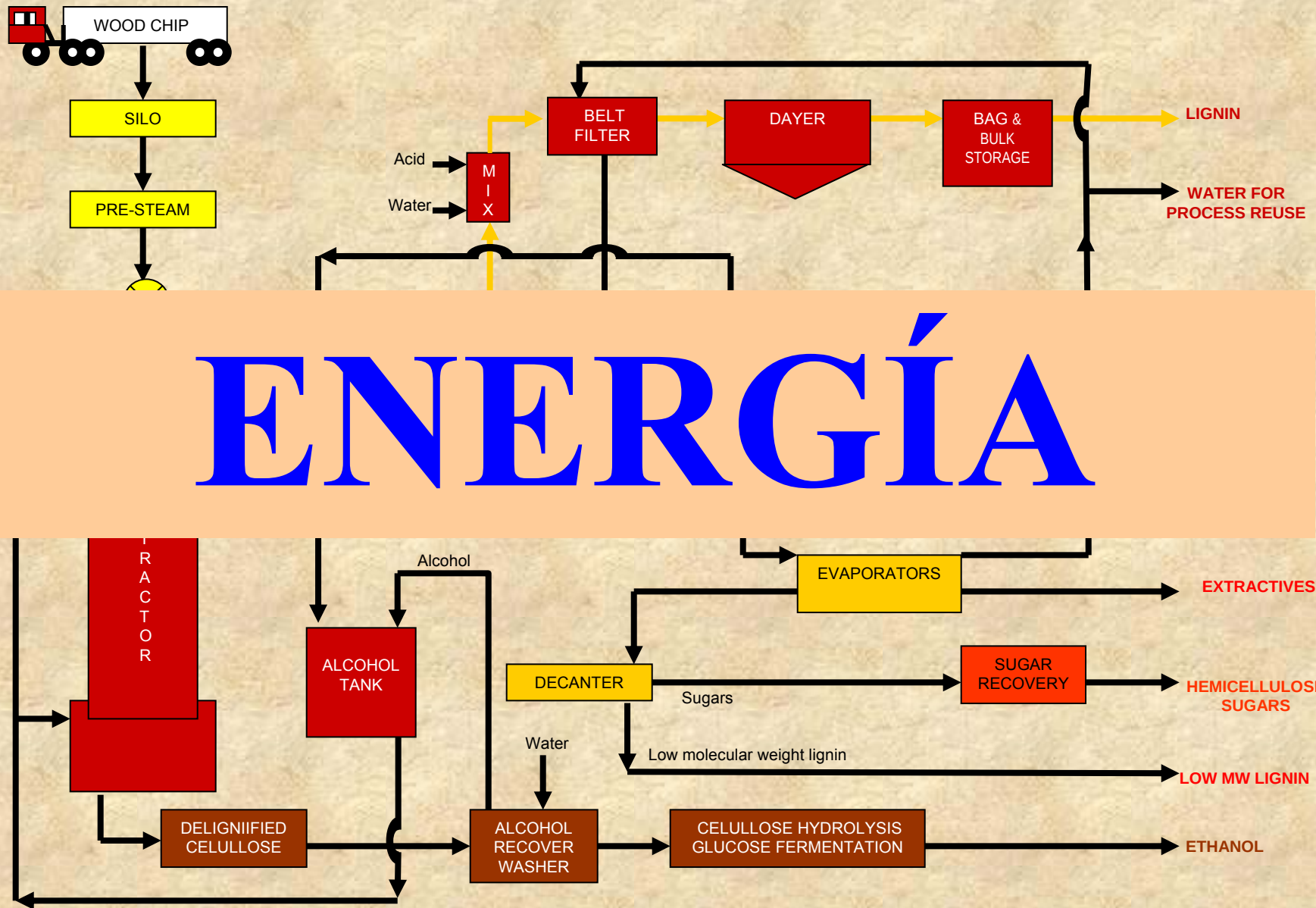
complex structure
⇒ fractionation? biorefinery?



¿Cómo desestructuramos el material lignocelulósico?



Si pudiéramos → Biorrefinería



Si NO pudiéramos →

-Actualmente 2 estrategias o plataformas:

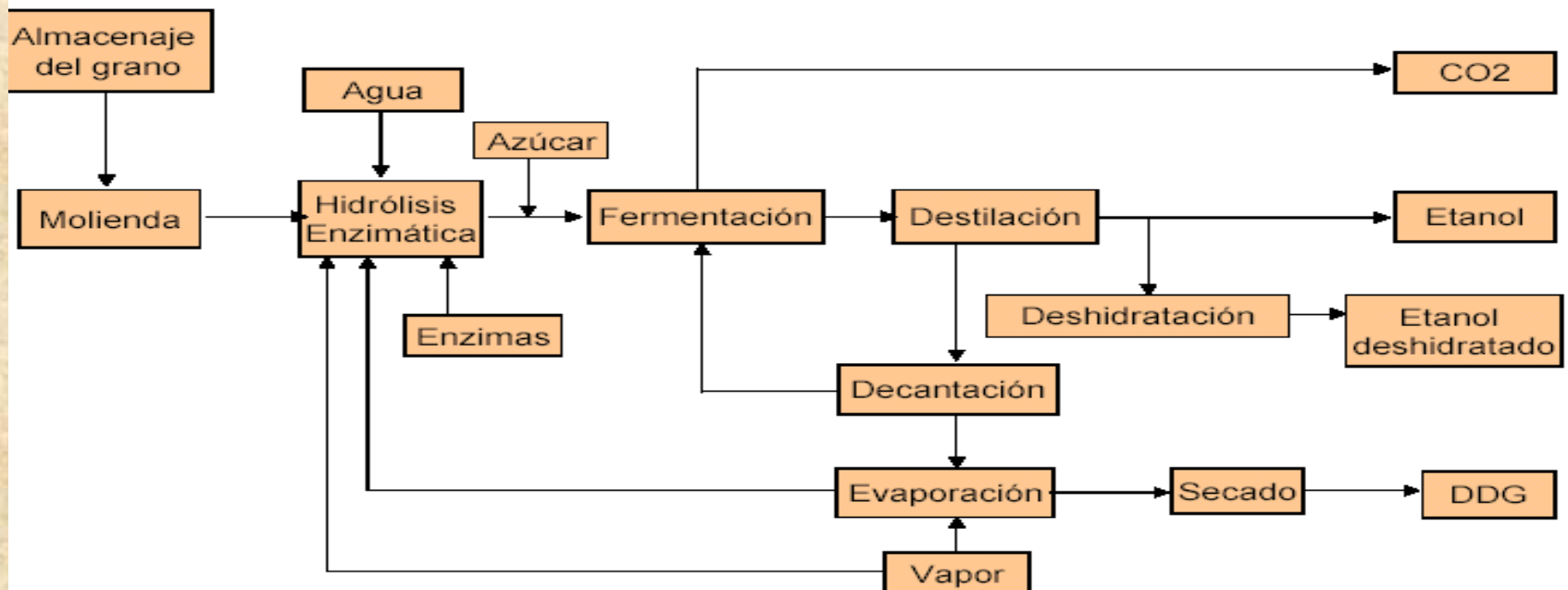
-La plataforma termoquímica

-La plataforma del azúcar

-Pero existe y cobra fuerza una tercera

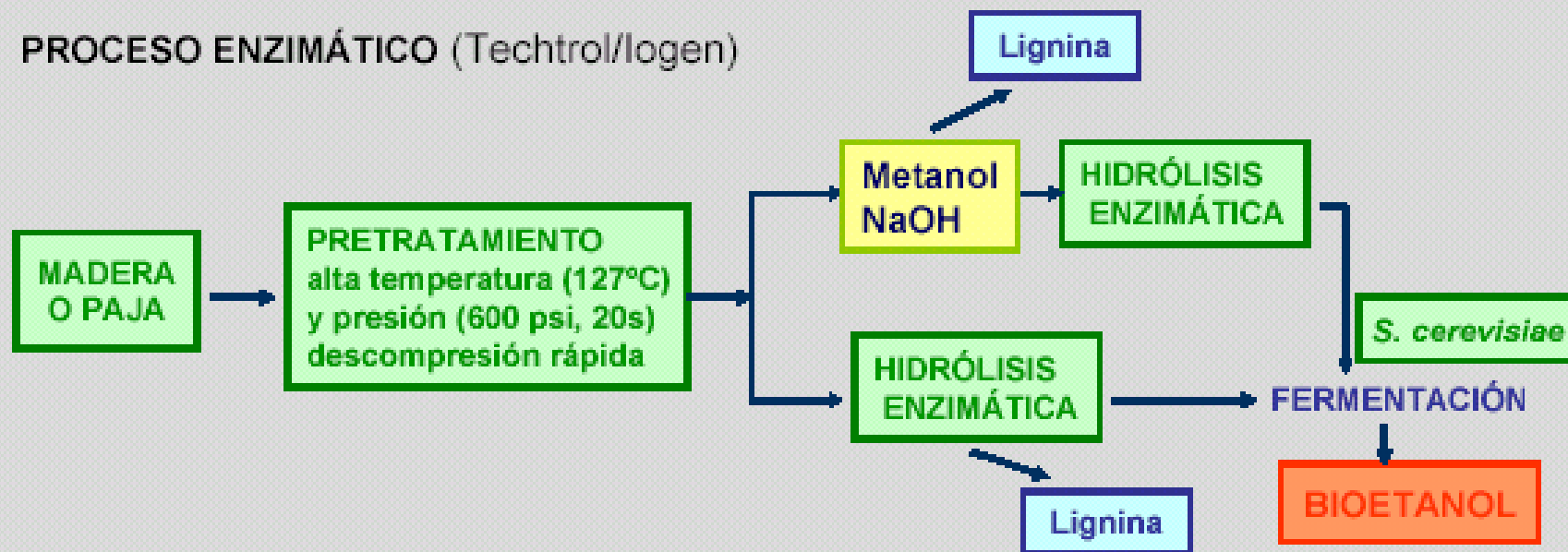
-La plataforma química

Producción de bioetanol a partir de azúcares, cereales o almidones

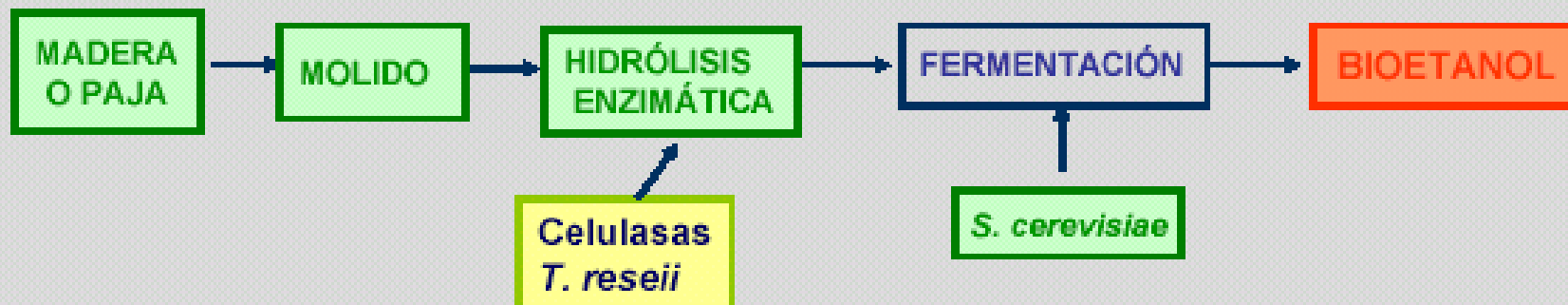


Producción industrial de alcohol a partir de celulosa

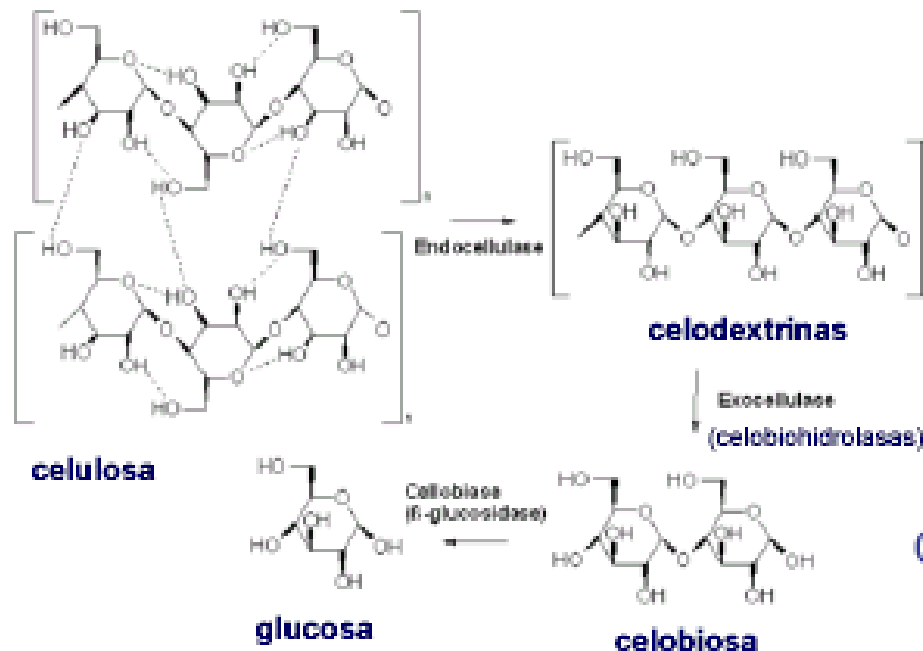
PROCESO ENZIMÁTICO (Techtrol/logen)



PROCESO ENZIMÁTICO (Natick process)



Degradación enzimática de la celulosa: mecanismo de acción de las celulasas



CELULOSA

Atacada por endoglucanasas (*Trichoderma reesei* EGI y EGII) en los enlaces glicosídicos de las regiones amorfas

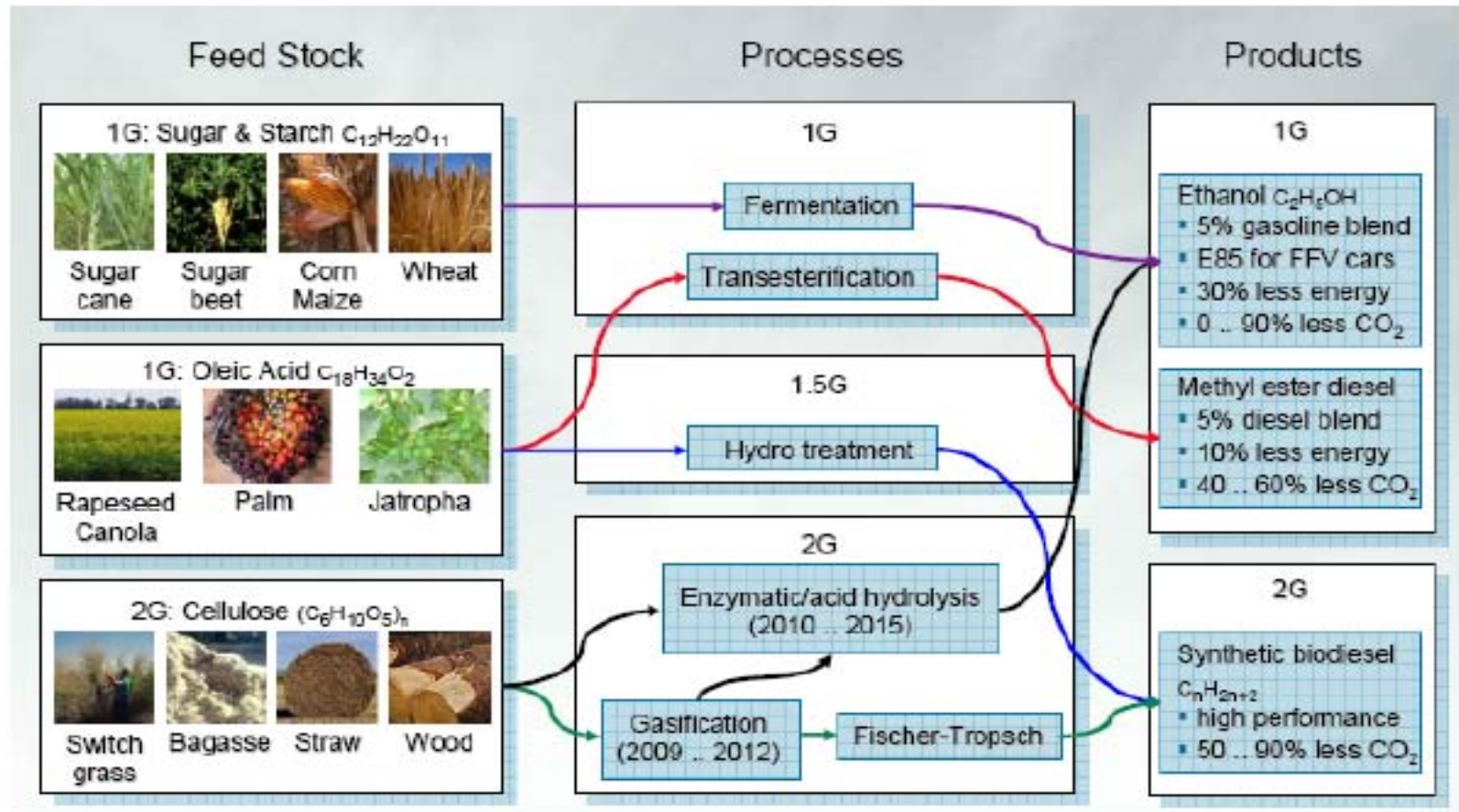
Atacada por las celobohidrolasas (*Trichoderma reesei* CBHI y CBHII) en los extremos no reductores

CELODEXTRINAS + CELOBIOSA

β -glucosidasa

GLUCOSA

Se habla de “GENERACIONES” Tecnológicas



¿Cómo lo hacemos?

Planteemos la BIORREFINERÍA.... ¿?...

-APROVECHAMIENTO GLOBAL

-APROVECHAMIENTO FRACCIONADO (Biorrefinería)

↓

**COMBUSTIÓN
GASIFICACIÓN
PIRÓLISIS
LICUEFACCIÓN**

MÉTODOS DE DESLIGNIFICACIÓN

Métodos tradicionales

{ Semiquímicos, mecánicos, termoquímicos
Químicos

{ Sosa
Sulfito
Kraft

Métodos alternativos (acetona, ácido acético, ácido fórmico, butanol, cresol, dioxano, etanol, fenol, hidróxido sódico, metanol, propanol, etc.)

MÉTODOS DE HIDRÓLISIS

MÉTODOS DE DESLIGNIFICACIÓN

Métodos tradicionales

{ Semiquímicos, mecánicos, termoquímicos
Químicos

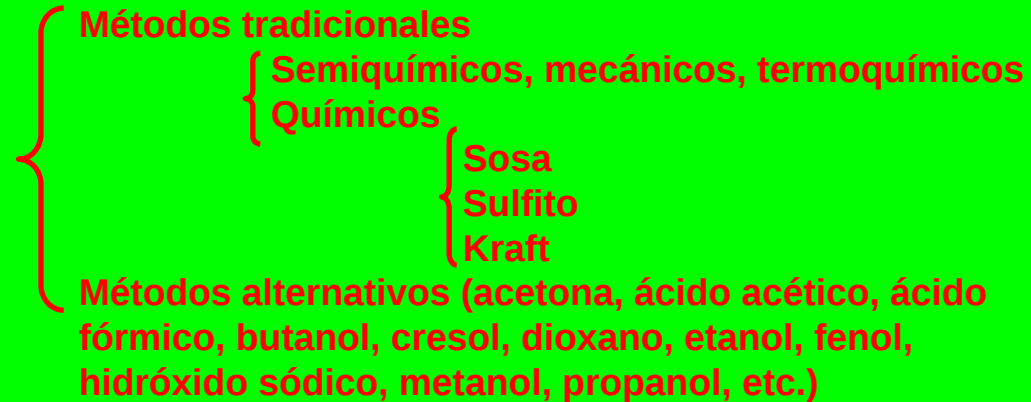
{ Sosa
Sulfito
Kraft

Métodos alternativos (acetona, ácido acético, ácido fórmico, butanol, cresol, dioxano, etanol, fenol, hidróxido sódico, metanol, propanol, etc.)

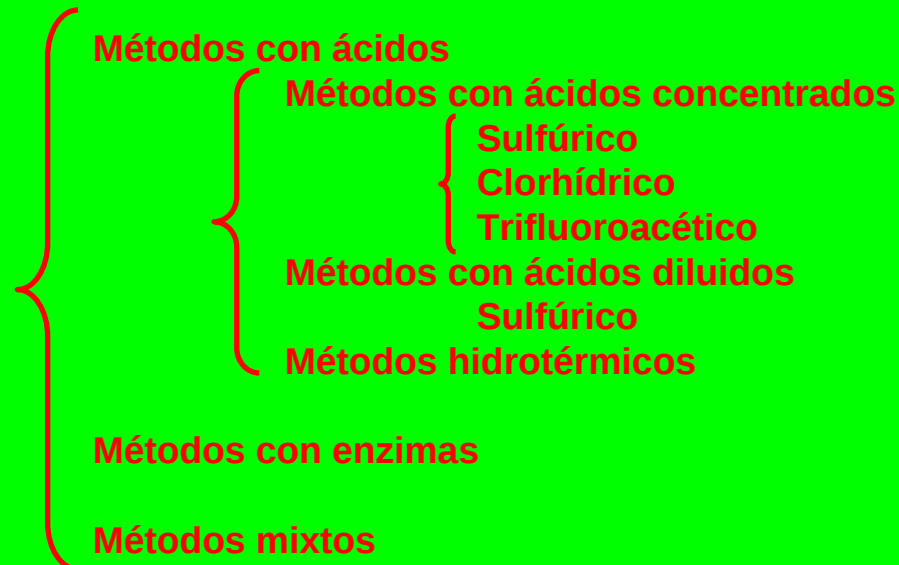
- Acetocell: basado en el empleo de mezclas ácido acético:agua a temperaturas del orden de 200 °C (Norbert y Klaus, 1993).
- Acetosolv: utiliza mezclas ácido acético:agua:catalizador, normalmente HCl (Nimz y Castem, 1986; Parajó y col., 1993a; Parajó y col., 1993b; Parajó y col., 1995a).
- ALCELL (“Alcohol CELLulose”): mediante etanol-agua (Williamson, 1987).
- ASAM (“Alkali-Sulfite-Anthraquinone-Methanol”): emplea mezclas de álcali (normalmente NaOH), Na₂SO₃, antraquinona y metanol (Kordsachia y Patt, 1987).
- Batelle-Geneva: mediante mezclas fenol:agua (Vega y Bao, 1989).
- Etilenglicol: (Bouchard y col., 1990a).
- Formacell: mediante mezclas ácido acético:ácido fórmico:agua (Nimz y Schöene, 1993).
- Milox: utiliza ácido fórmico y H₂O₂ en varias etapas (Poppius-Levlin y col., 1991).
- Organocell: proceso en dos etapas, la primera con metanol-agua y la segunda con metanol-agua-NaOH (Lindner y Wegener, 1988a, 1988b).

APROVECHAMIENTO FRACCIONADO (Biorrefinería)

MÉTODOS DE DESLIGNIFICACIÓN

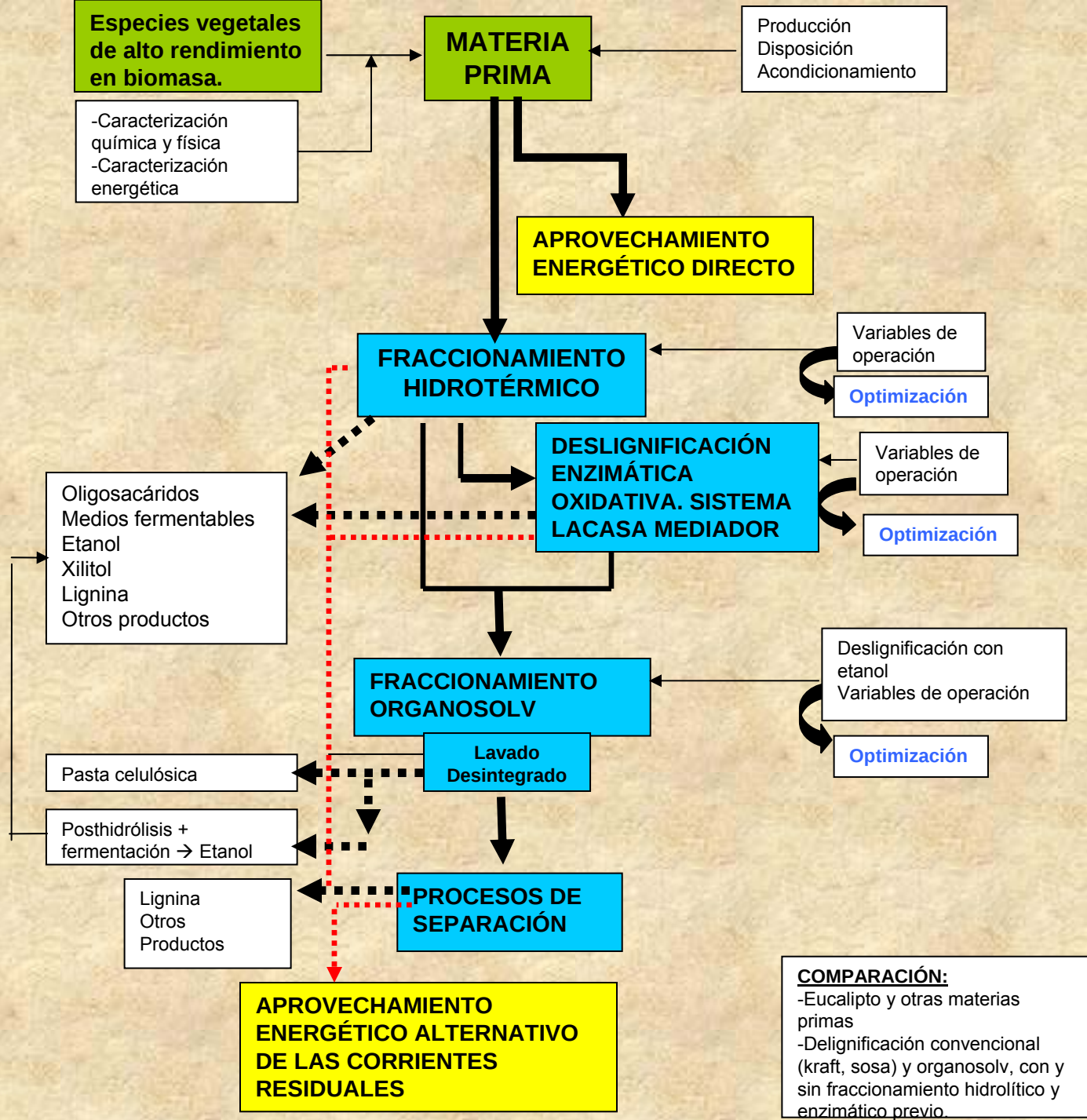


MÉTODOS DE HIDRÓLISIS



¿Cómo puede hacerse?

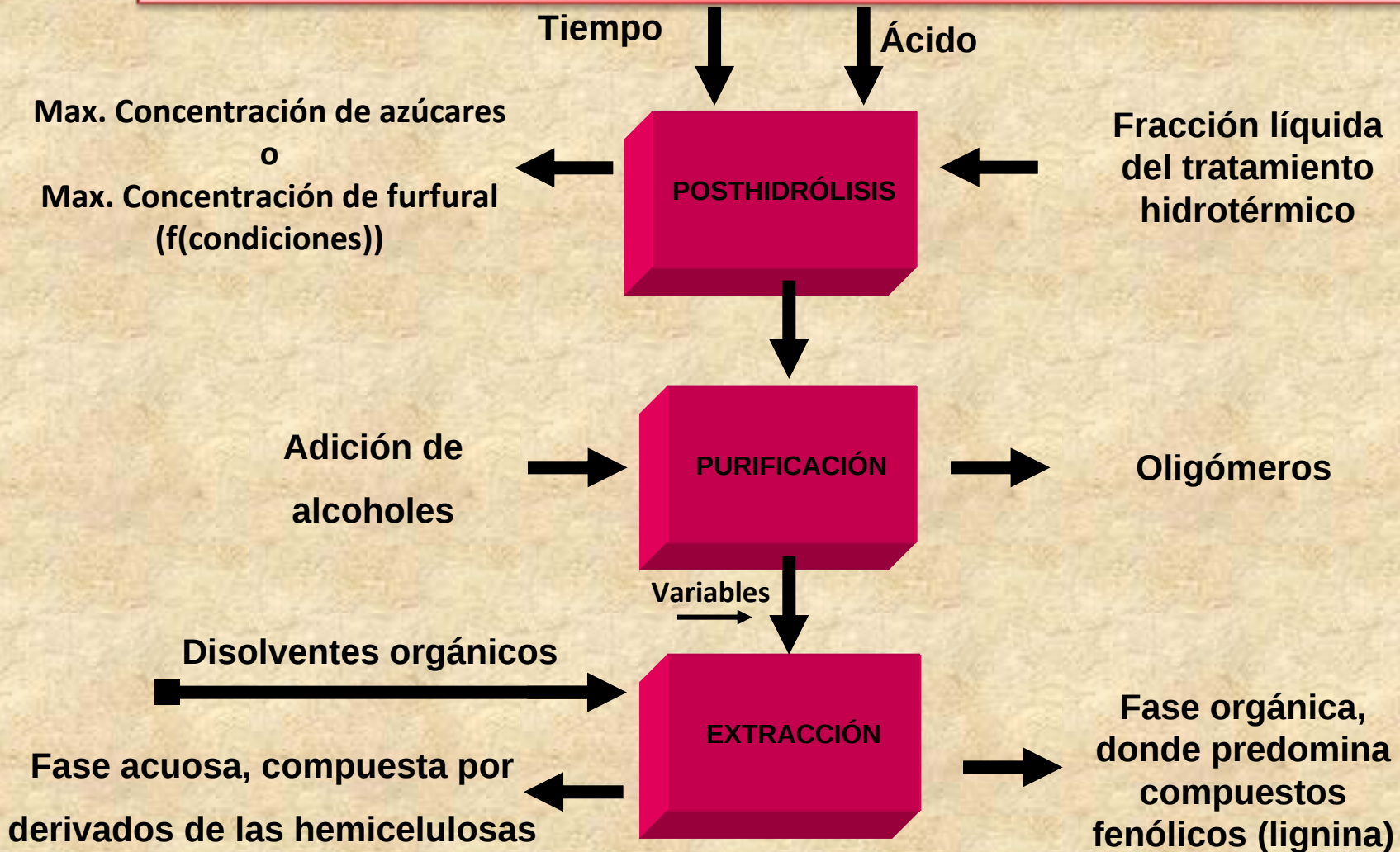






¿Y con todo esto...., QUÉ HACEMOS?

PROCESOS DE SEPARACIÓN DE PRODUCTOS A PARTIR DE LAS HEMICELULOSAS



Aplicaciones de los xilooligosacáridos

-Ingredientes alimentarios:

- Xilobiosa (30% más dulce que la sacarosa)**
- XO estables pHs 2.5-8 y T hasta 100°C. Buen aroma, no cariogénicos, bajos en calorías e hidrólisis retardada en tracto digestivo**
 - dietas de adelgazamiento**
 - zumos de bajo pH y bebidas carbonatadas**
- Aumento de *bifidobacterium***

-Poliésteres

-Fibras de celulosa con superficie modificada

-Componentes de polioles en poliuretanos

-Cosméticos

-Pigmentos

-Productos farmacéuticos

- Limitar la actividad de las bacterias entero-putrefactivas, evitando la formación de productos tóxicos, como algunas aminas (Fujikawa y col., 1991; Campbell y col., 1997b).
- Evitar la proliferación de bacterias patógenas (Okazaki y col., 1990; Wolf y col., 1998; Suwa y col., 1999) debido a la producción de ácidos orgánicos de cadena corta, como el ácido láctico y el ácido acético (Okazaki y col., 1990; Wolf y col., 1994; Demichele y col., 1999; Loo y col., 1999) que bajan el pH en el tracto gastrointestinal (Okazaki y col., 1990; Wolf y col., 1994; Campbell y col., 1997b).

Favorecer la digestión y absorción de nutrientes

-Previenen infecciones gastrointestinales, reducen diarreas y retienen agua → “PREBIÓTICOS” O “ALIMENTOS FUNCIONALES”

-FOSHU (food for specific health use)

“Yoghurina” producida por la compañía Suntory Ltd., “Marushige Genkisu” producida por la compañía Marushige Ueda Co., “L-One” producida por el Laboratorio Enzamin Laboratory Inc., y “Sukkiri Kaicho” producida por la compañía Lotte Co.

-Alimentos simbióticos (prebiótico + microorganismos)

“Bikkle”: bifidobacterias + XO + sueros minerales + extracto de té

Aplicaciones de los xilooligosacáridos

-Medios fermentables:

- Autohidrólisis (55-99%) → posthidrólisis → fermentación a etanol o xilitol**
- Xilanos → disoluciones de xilosa**
- Ácidos minerales → furfural, HMF, ác. orgánicos y compuestos fenólicos tóxicos**
- Relación directa entre la severidad del tratamiento y potencial inhibitor**

-
- Limitar la deshidratación de los azúcares a furfural, HMF y compuestos de degradación de éstos.
Reducir la liberación de compuestos derivados de los fragmentos de lignina solubilizados.

-AcH, furfural e HMF, extractos y compuestos de degradación de la lignina

-Hidrólisis enzimática del residuo sólido

- Necesario pretratamiento**
- Otros factores: cristalinidad, tamaño de poro, espacios entre las microfibrillas**
- Frondosas > resinosas**
- Steam explosion > autohidrólisis > oxidación húmeda**
- Rendimientos HE: 70-100% en 1-3 días**

-Catalizadores

SO₂: el MLC se impregna con este compuesto, que en disolución acuosa da pH ácido. Se utiliza en proporciones del 0.5-5% respecto al peso del MLC seco, y mejora el rendimiento de la HE (Ramos y col., 1992; Gregg y Saddler, 1996; Stenberg y col., 1998; Wu y col., 1999; Boussaid y col., 2000). Análisis económicos realizados por Schell y col. (1991) muestran que la recuperación del SO₂ hace que este proceso no sea viable económicamente y resulte un 30% más caro que una prehidrólisis ácida.

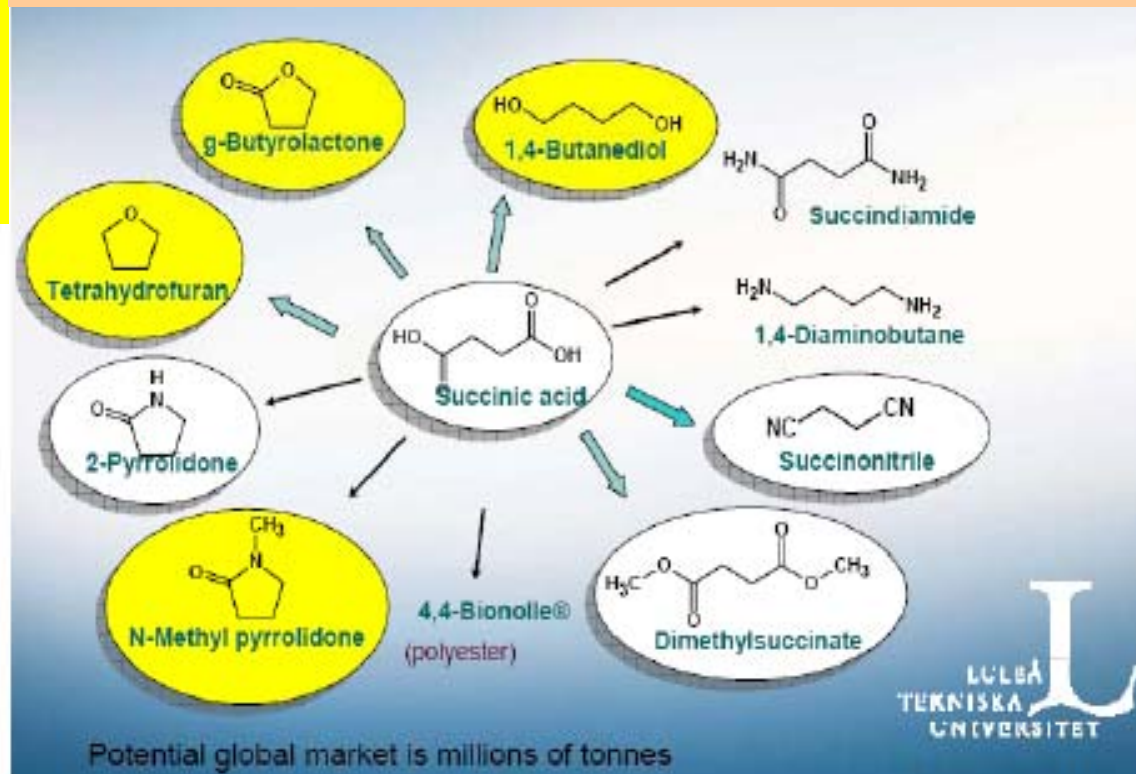
H₂SO₄: Se han llevado a cabo tratamientos hidrotérmicos en presencia de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico (González y col., 1990; Tanaka y col., 1990; Nunes y Pourquie, 1996; Nguyen y col., 1998; Tengborg y col., 1998; Koegel y col., 1999; Saha y Bothast, 1999), aunque algunos estudios no han encontrado ninguna mejora frente al tratamiento sin ácido (Nunes y Pourquie, 1996) o frente al tratamiento con SO₂ (Tengborg y col., 1998).

Otros catalizadores: Se han utilizado también sustancias como n-butilamina (Tanaka y col., 1990) o amoníaco (proceso AFEX, "Ammonia Fiber EXplosion", Moniruzzaman y col., 1997).

- Ácidos succínicos, fumáricos fumáricos y málicos
- Ácido 2,5 furan dicarboxílico
- Ácido aspártico
- Ácido glucárico
- Ácido glutámico
- Ácido levulínico
- 3 hidroxibutirolactona
- Glicerol
- Sorbitol
- Xilitol/arabinitol

Producción de Ácido Succínico a partir de xilano

El ácido succínico como un monómero para construcción de polímeros



Producción de Polímeros

Suberin monomers from birch outer bark



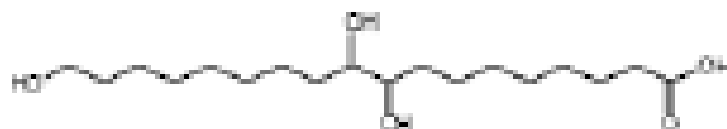
9,10-epoxy-18-hydroxyoctadecanoic acid (1), 140 g/kg



22-hydroxydodecanoic acid, 50 g/kg

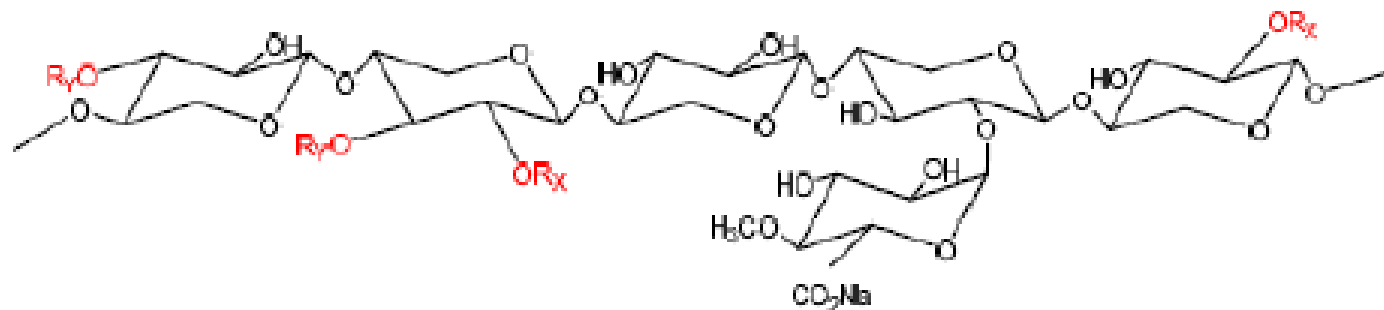


18-hydroxyoctadec-9-enoic acid, 35 g/kg



9,10,18-trihydroxyoctadecanoic acid, 30 g/kg

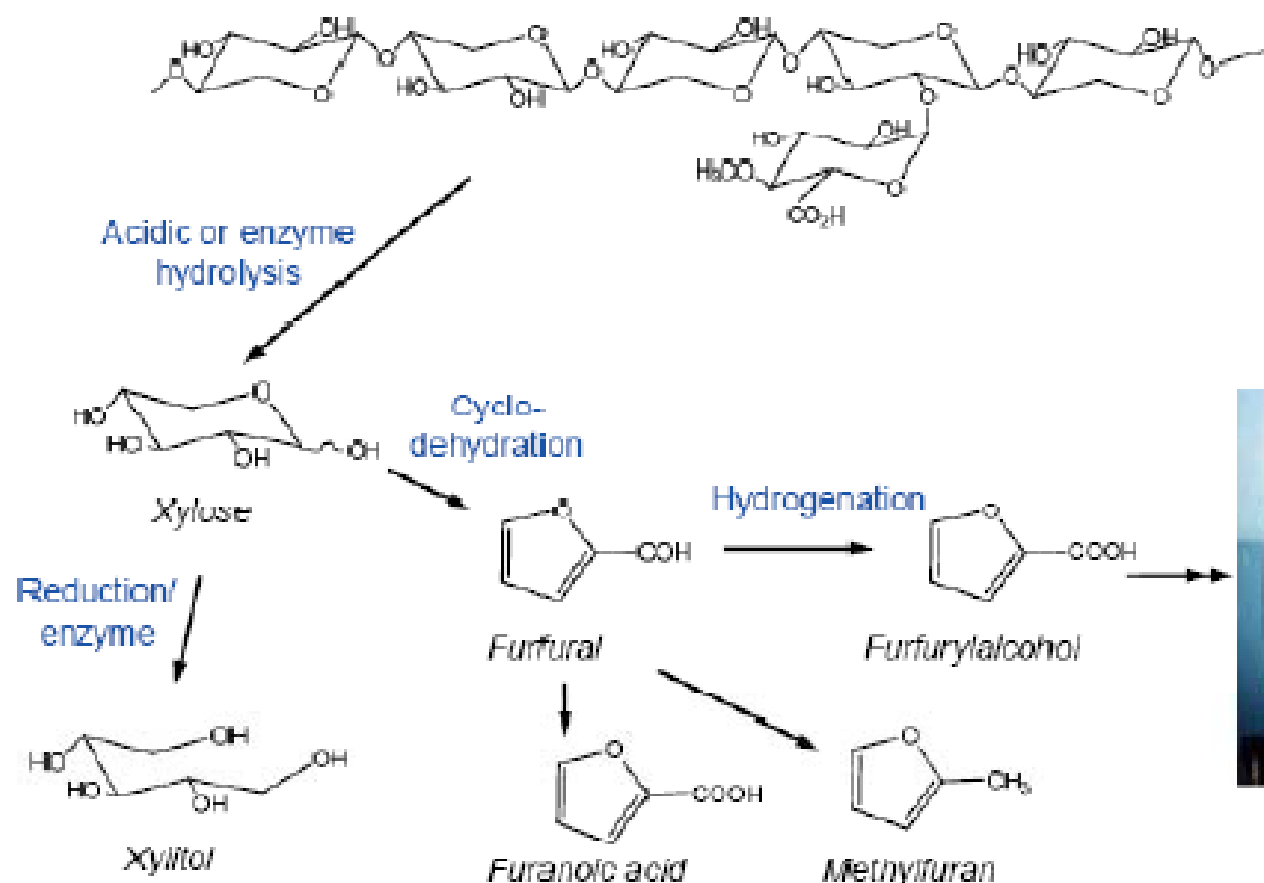
Films - bioplastics; barrier films from hardwood xylans



- Flexible self-supporting films
- Excellent oxygen barrier
- Grease and aroma barrier
- Nano-composite films

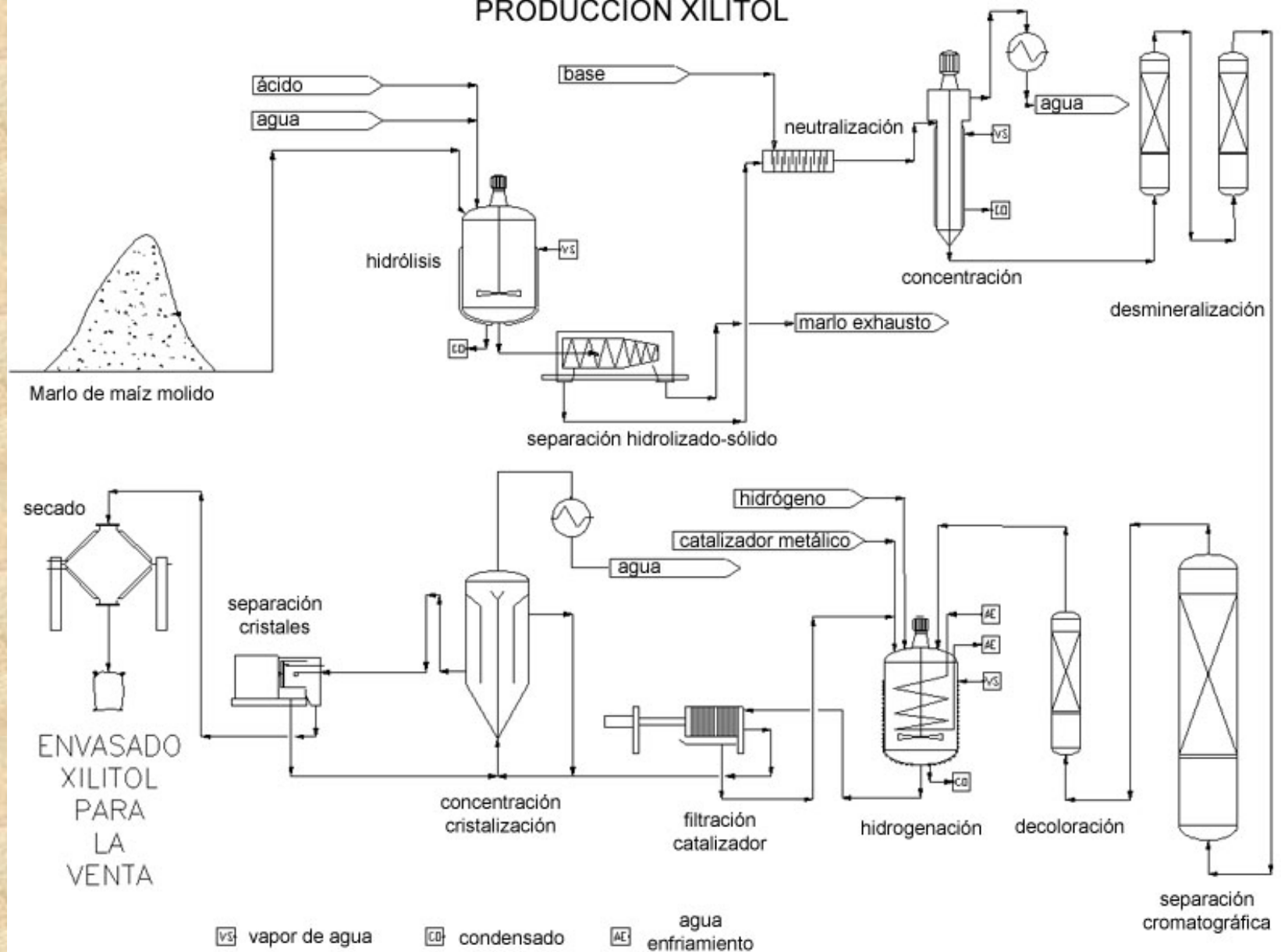


Feedstock for green chemicals



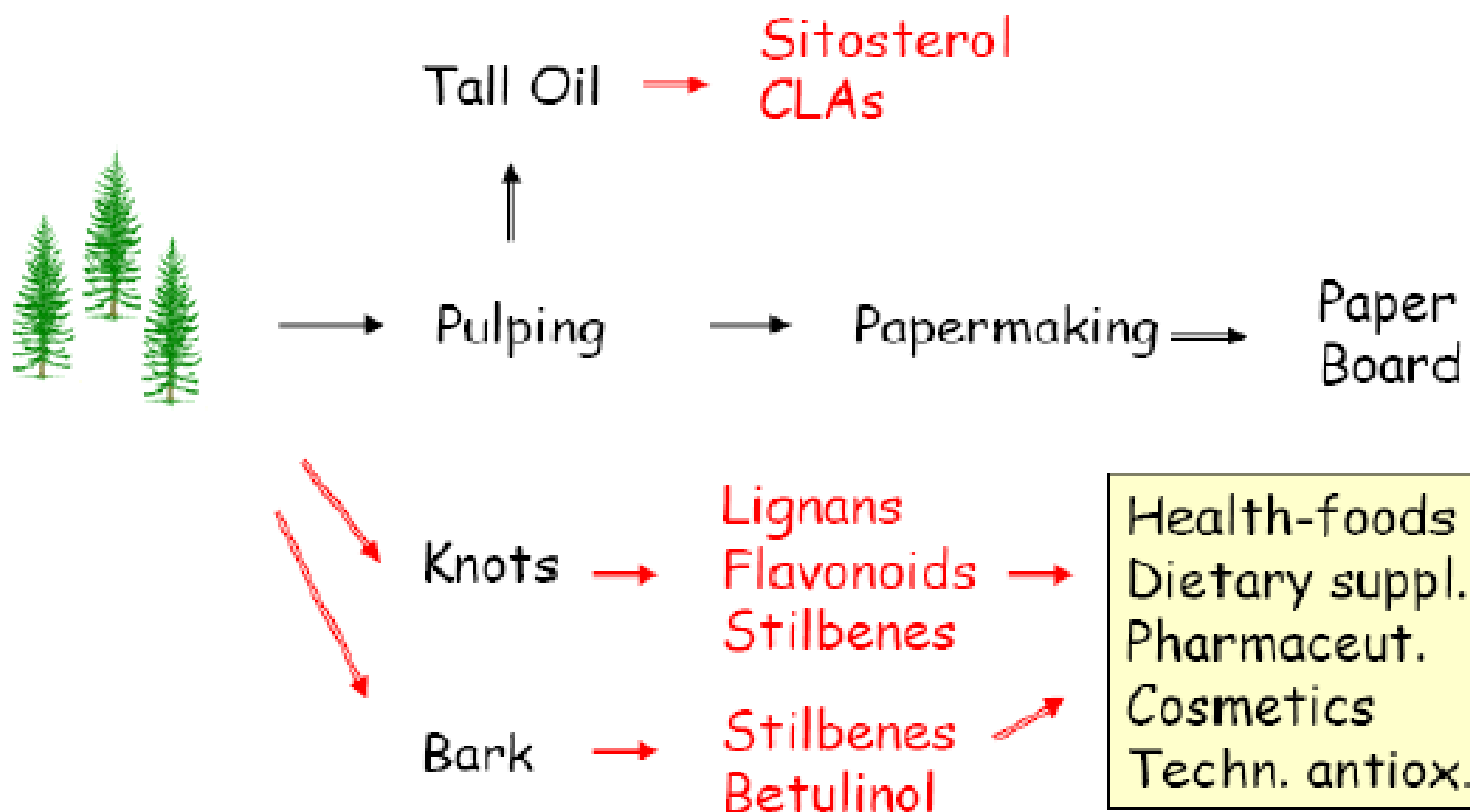
Furan resins
(<http://www.furan.com>)

PRODUCCIÓN XILITOL



PROCESOS DE SEPARACIÓN DE PRODUCTOS A PARTIR DE LOS DERIVADOS FENÓLICOS

Routes to valuable bioactive extractives



Aplicaciones de los xilooligosacáridos

-Producción de sustancias antioxidantes:

-Purificación XO → compuestos fenólicos antioxidantes y antimicrobianos

- Condiciones del material de partida.
- Contenido en compuestos fenólicos (Andarwulan y col., 1999; Tsaliki y col., 1999).
- Características de la planta. El contenido total en polifenoles y la actividad antioxidante dependen de la especie y de la parte de la planta (Kähkönen y col., 1999), así como de la etapa de maduración (Yen y col., 1993; Andarwulan y col., 1999; Sawa y col., 1999).
- Condiciones de operación durante la extracción. Se ha estudiado la influencia del tipo de disolvente utilizado (Julkunen-Tiito, 1985; Marinova y Yanishlieva, 1997), siendo el etanol y el agua los más empleados por razones de ausencia de toxicidad y abundancia, respectivamente; del pH de extracción y de la temperatura de extracción.

-Otros materiales:

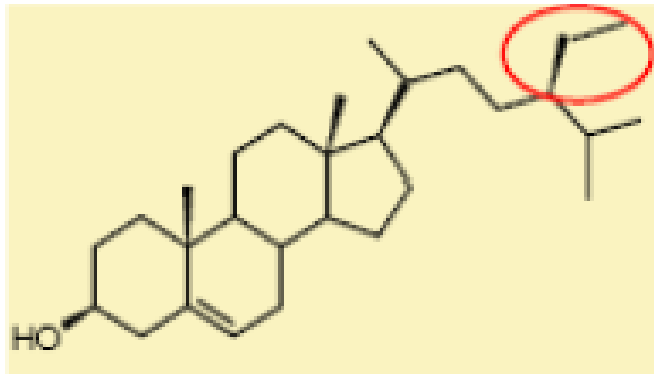
Materiales que se han estudiado para la producción de antioxidantes de origen natural son (Moure y col., 2001): residuos de piel de patata, orujo de oliva, pepitas de uva, bagazo de vino y pieles de uva, bagazo de manzana, semillas y pieles de cítricos, residuos de pulpa de zanahoria, hojas de té, subproductos del coco y melazas de soja, semillas de tamarindo, semillas de canola, semillas de sésamo, semillas de lino y semillas de lupino

Fracción fibrosa de cereales, en cáscaras de cacahuete, en vainas de judías y en salvado de trigo, así como en las raíces, tallos y cortezas de diferentes árboles

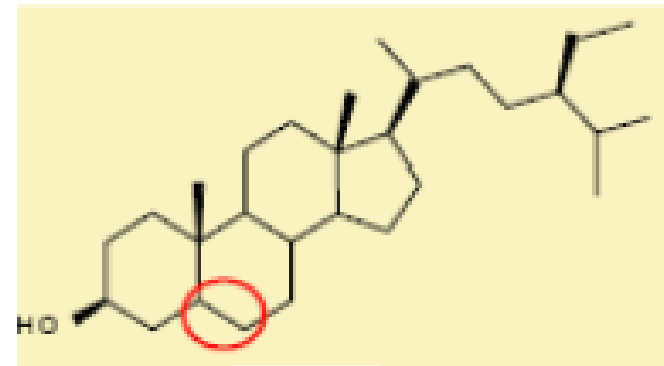
A partir de los productos de degradación de la lignina también se producen compuestos con carácter antioxidante (Cruz y col., 1999; Fernández-Bolaños y col., 1999)

-Protección: Vit. C, E, α -tocoferol, β -caroteno y compuestos fenólicos

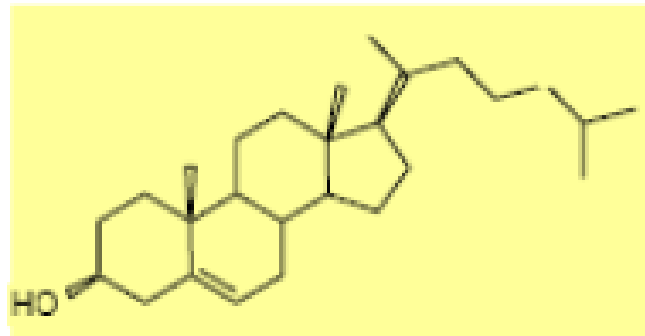
actividad antibacteriana, antiviral, antimutagénica (Ikken y col., 1999), antialérgica (Noguchi y col., 1999), anticarcinogénica (Carrol y col., 1999; Kawaii y col., 1999), inhibidora del incremento de la presión arterial (Ito y col., 1998), antiulcerosa (Saito y col., 1998; Vilegas y col., 1999;) y anticariogénica (Tanabe y col., 1995).



Sitosterol



Sitostanol



Cholesterol



Blood and heart



www.hmrlignan.com

Recent research has shown that plant lignans have a positive influence on the development of breast, prostate and colon cancer which rely specifically on oestrogens in order to progress.

Lignans also help to maintain good cardiovascular health and to moderate other oestrogen-dependent health problems such as menopause symptoms and osteoporosis.

Sitostanol esters used in

- Margarine
- Pasta
- Cheese
- Yoghurts
- Sour milk
- Meat products
- Spreads
- Snack bars

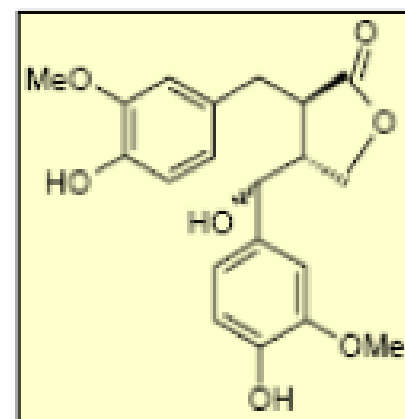


Raisio Group
1995 -

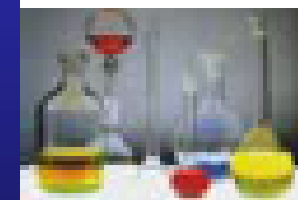
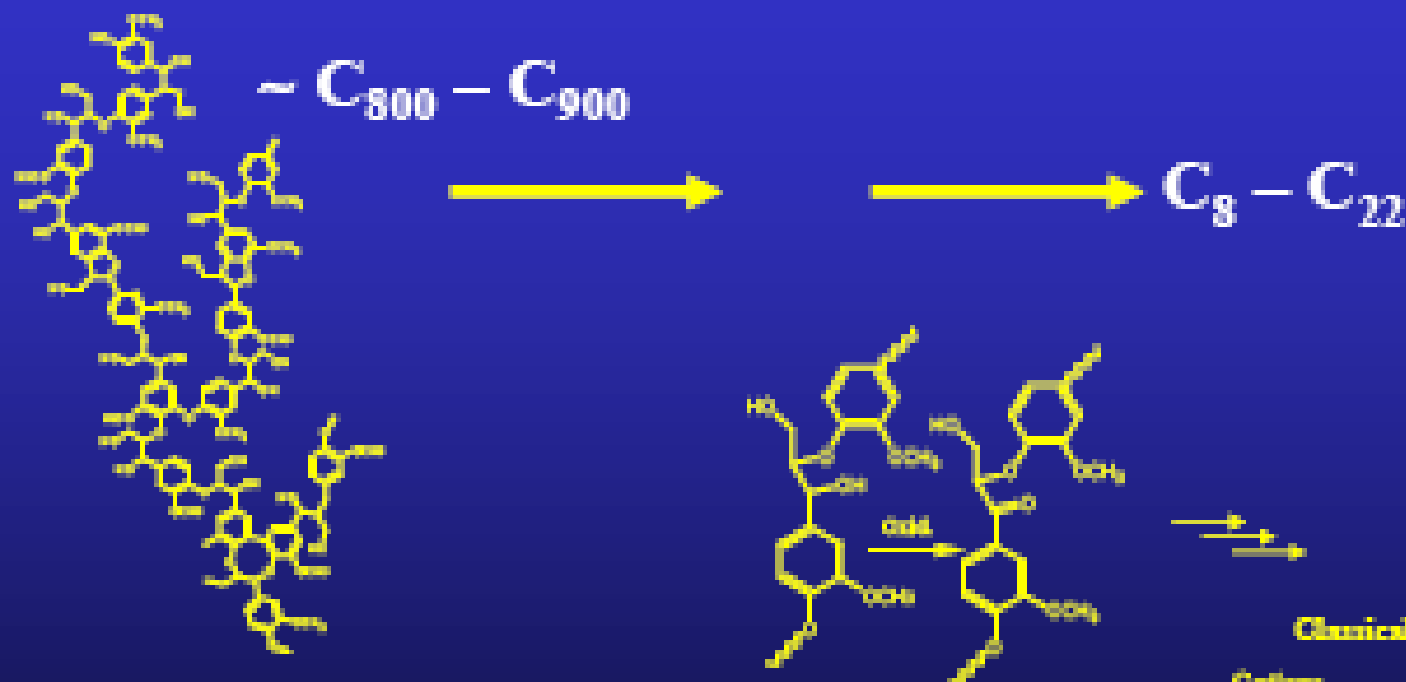


The spruce lignan Hydroxymatairesinol (HMR)

- Strong antioxidant
- Inhibits breast cancer growth
(Univ. of Turku)
- Hormos Medical Corp., Turku, product development 1997 ---
 - Clinical test on humans: no adverse effects
 - New dietary ingredient clearance from US FDA 2004
 - License Hormos → Linnea S.A. in 2005
 - HMRlignan™ on the market in 2006



Novel Oxidative Chemistry In Ionic Liquids for Lignin



Need New Fundamental Green Chemistry Studies
 Catalytic Oxidative System (s)
 Preferably in Ionic Liquid

- Inert solvent
- Tailor solubility of lignin
- Almost no vapor pressure
- Facilitate isolation of oxidized fragments

Chemical Ionic Liquids

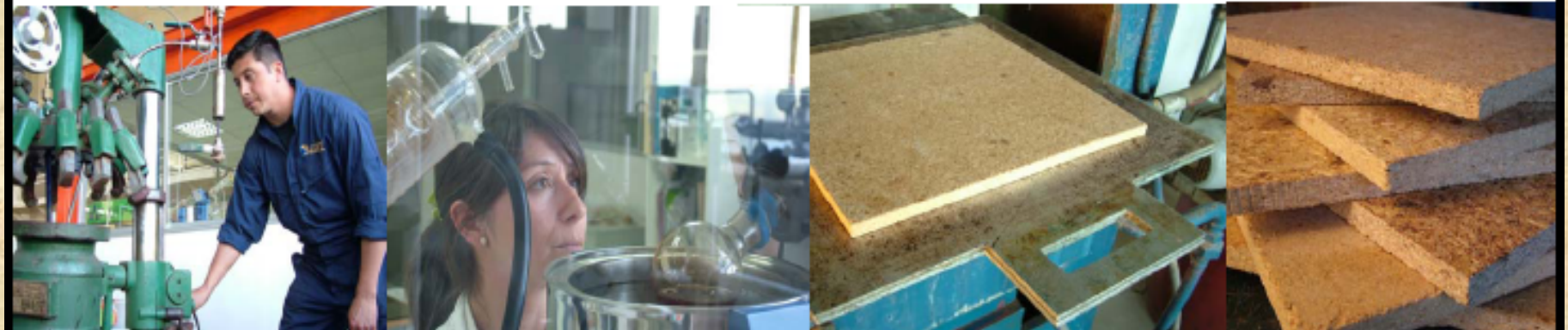
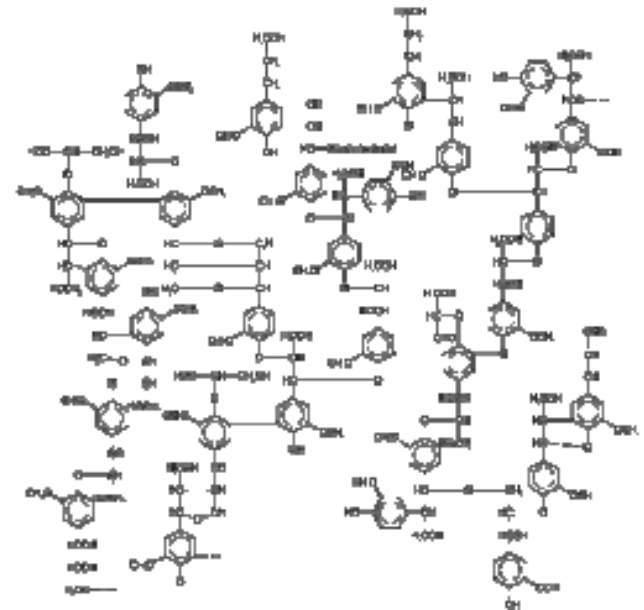
Cations	Anions	
		PF ₆ ⁻
		BF ₄ ⁻
		PF ₆ ⁻
		(PF ₆) ₂ PO ₄ ⁻
		Me ₄ SO ₄ ⁻
		AlCl ₄ ⁻
		ClO ₄ ⁻

Lignin

Replacement of fenol
in fenol-formaldehyd resins

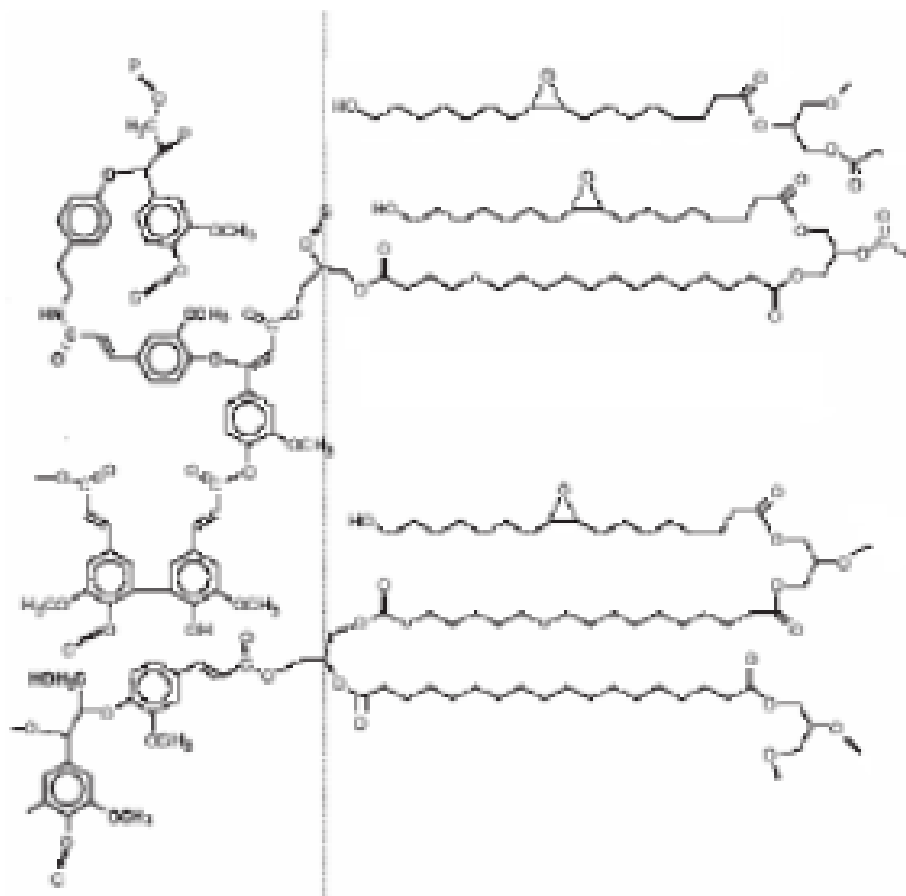
Application:

- OSB panels
- Plywood



Tentative structure- Birch suberin

Aromatic
domain

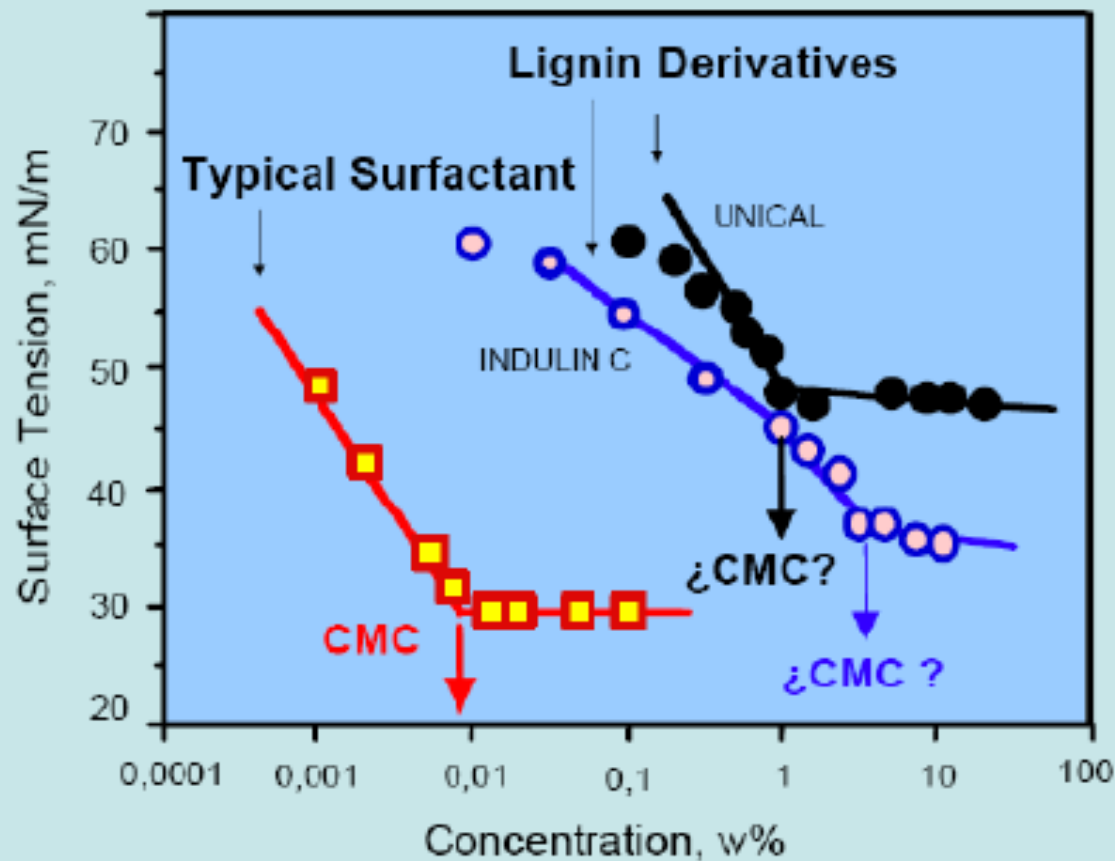


Aliphatic
domain

Modified structure based
on the original by M. A. Bernards 2001

Applications of lignins as Polymeric Surfactants

Surface activity of Lignins from Black Liquors



Lignin in Bitumen emulsions

Controlling of the Asphalt Viscosity

- Why?
Mixing
Paving
Compaction
- How?
Heath
Solvents
Emulsion



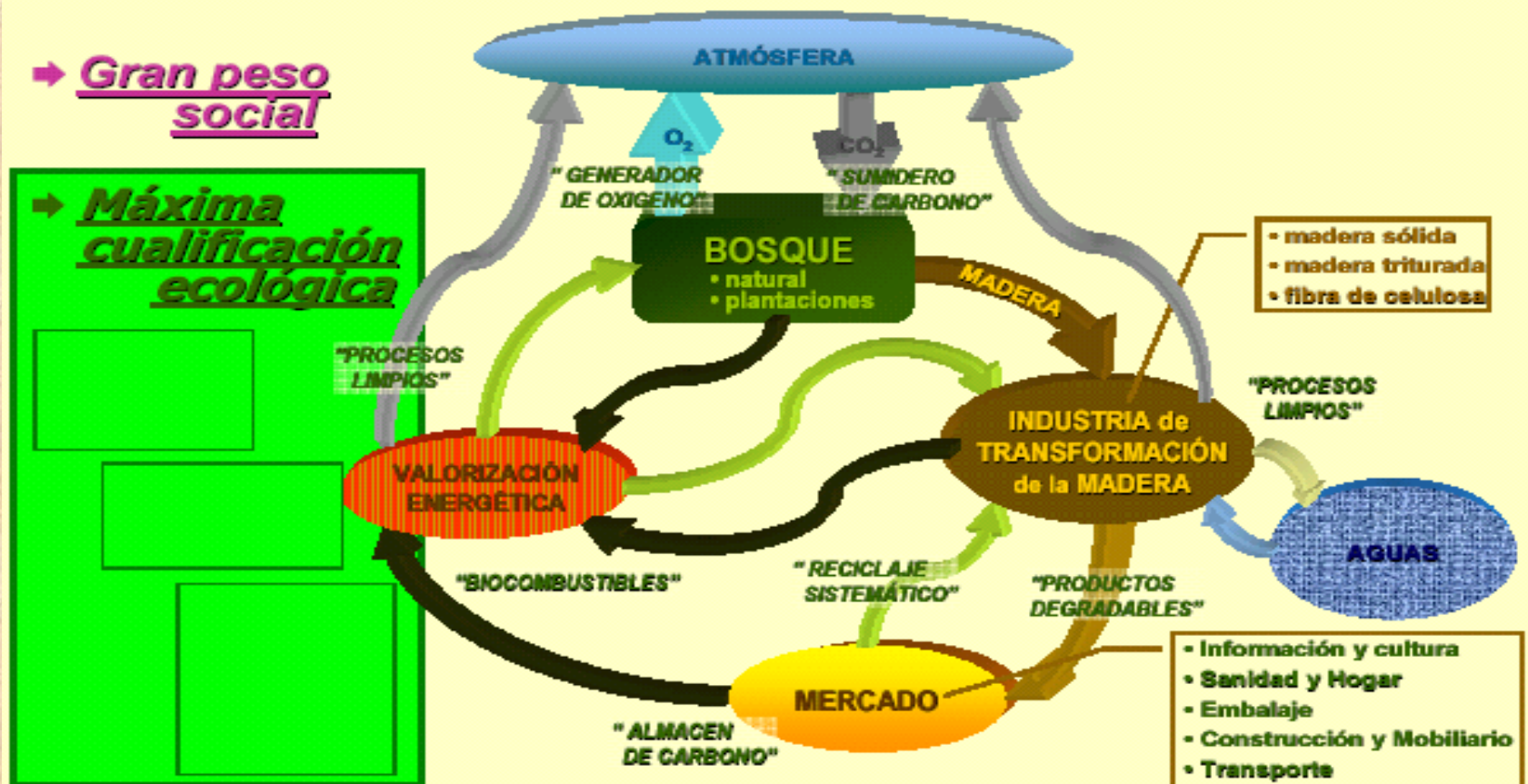
¿Y EN QUE SITUACIÓN ESTÁ EL SECTOR DE LA INDUSTRIA FORESTAL ACTUALMENTE?

El macrosector de las industrias basadas en el bosque



→ Gran peso social

→ Máxima cualificación ecológica



Today's Forest Products BioRefiner

Kraft Pulping-Bleaching



Lignin
Cellulose
Hemicellulose



Products

Thermal Energy
- Lignin
- Carbohydrates

Paper
- Carbohydrates



Greenfield Mill: \$1 – 2 Billion
Collects: 650,000 tons of wood/year
Generates: 350,000 tons of pulp

US: 110 million tons pulpwood/year

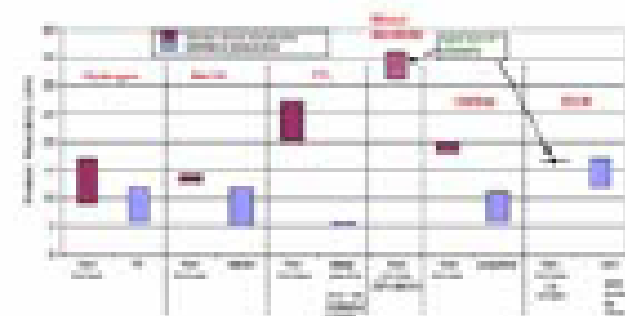
Lignin

Post-Pulping Approach

- Extraction of lignin-derived chemicals from black liquor
- Recovery of tall oil soap and extractives from black liquor
- Gasification of black liquor residuals, wood waste, and other biomass to produce syngas
- Conversion of syngas to methanol, DME, ethanol, Fischer Tropsch fuels, etc. Catalytical: Chemical-Biofermentation



Production Costs from Biomass-Derived Syngas Competitive in Some Cases



Forest Biorefinery

Today's Industry Situation

World has Changed

- Tropical pulp mills have advantage in the HW market
- China is filling their needs with modern, high-technology, low-cost mills
- Competition from foreign-made products in the U.S. market is growing

- **Two choices**

- Allow production (and supply chains) to migrate offshore
- Introduce new line of products to provide significant growth while protecting the **Core**



Pulp and Paper Forum

Techno-Business
Innovation and Transfer

