

## Deslignificación de *Schinopsis balansae* (Quebracho Colorado) bajo diferentes condiciones de reacción

Campagna, Pablo<sup>a</sup>; Falco, Marisa<sup>a</sup>; Bertero, Melisa<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “José Miguel Parera” INCAPE (CONICET-UNL).  
Colectora Ruta Nacional N° 168 Km 0, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina  
pdcampagna@fiq.unl.edu.ar

### Resumen

La deslignificación de biomasa es muy utilizada en la industria química con diferentes fines, por ejemplo, en procesos de biorrefinería que involucran la hidrólisis de los azúcares presentes en biomasa lignocelulósica. Tal es el caso de la producción de ácido levulínico, en la que la presencia de lignina disminuye el rendimiento al producto deseado porque se recondensa con otras sustancias generando huminas. Se estudió la eficiencia de un proceso de deslignificación sobre aserrín de quebracho colorado, utilizando como agente deslignificante NaOH 2M, y modificando tres parámetros operativos: temperatura (140 a 160°C), tiempo (30 a 60 minutos) y relación másica biomasa/agente deslignificante (10:90 a 30:70). Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo que opera con presión autógena, con el objetivo de eliminar la mayor cantidad posible de lignina, conservando en el sólido la mayor cantidad de celulosa. Los resultados mostraron que el porcentaje de lignina presente en el sólido final disminuye al aumentar el tiempo y temperatura de reacción, y aumenta al disminuir la relación másica biomasa/agente deslignificante, siendo el factor más influyente la temperatura. En cuanto a la celulosa, el factor más influyente es la relación másica biomasa/agente deslignificante, conservándose mayor cantidad en el sólido, al utilizar el menor valor de este parámetro. Los mejores resultados se obtuvieron trabajando a 160°C, durante 60 minutos y con una relación másica biomasa/agente deslignificante de 10:90; bajo estas condiciones se eliminó el 100% de la lignina y se conservó el 81% de la celulosa presente en el la biomasa de partida.

**Palabras clave:** Biorrefinería, deslignificación, biomasa residual, ácido levulínico.

### INTRODUCCIÓN

Los recursos fósiles utilizados como materia prima en la industria química, pueden ser parcialmente reemplazados por fuentes renovables. Tal es el caso de los residuos lignocelulósicos, que son de bajo costo, amplia disponibilidad y no compiten con la cadena alimentaria [1].

El aserrín quebracho colorado (AQC), residuo proveniente de industria del tanino, es una de las biomásas lignocelulósicas residuales que se producen en gran cantidad en Argentina. Este material posee alrededor del 40% de celulosa, por lo que representa una potencial materia prima para la obtención de ácido levulínico (AL), un importante químico de plataforma [1]. Se ha demostrado que la deslignificación previa de la biomasa, mejora la producción de AL [2]. En ese sentido, el NaOH concentrado y sometido a temperaturas y presiones moderadas es un excelente agente deslignificante [2]; sin embargo, se producen también reacciones indeseables que reducen el contenido de celulosa y hemicelulosa del sólido resultante, por lo que es necesario establecer un

equilibrio entre el costo y el beneficio del proceso de deslignificación. En este trabajo, se evalúan diferentes condiciones operativas para la deslignificación de AQC utilizando NaOH concentrado.

### OBJETIVOS

-Conocer la influencia de las variables operativas temperatura (T), tiempo de reacción (tR) y relación másica biomasa/agente deslignificante (B/AD) sobre el grado de deslignificación de AQC.

-Obtener un producto sólido con la menor cantidad posible de la lignina, que conserve la mayor cantidad posible de la celulosa y la hemicelulosa originales de la biomasa.

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### Materia prima

El AQC fue provisto por una industria forestal de la provincia de Chaco, siendo el residuo agotado de la extracción de taninos. El material sólido se molió en un

molino de martillos y se tamizó para obtener un tamaño de partícula entre 875 y 4750  $\mu\text{m}$ .

### Caracterización de sólidos

El AQC y los sólidos obtenidos luego de la deslignificación fueron analizados para determinar su contenido de Lignina, Hemicelulosa y Celulosa bajo norma ISO 16472:2006. El contenido de humedad se determinó según norma ASTM D3173 (2017).

### Proceso de deslignificación

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor Batch marca PARR modelo 4561, de 300 mL de capacidad y de acero inoxidable AISI 316, complementado con un vaso protector interno construido en teflón. El equipo estaba provisto de un sistema de agitación y de calefacción en un horno con resistencia eléctrica, y operó en condiciones de presión autógena.

En estudios previos, se encontró que el AQC puede deslignificarse completamente utilizando NaOH 2N a 160°C durante 60 minutos, con una relación B/AD 10/90 [3]. En un intento por reducir la severidad del tratamiento, se evaluaron variaciones en los parámetros operativos: en primer lugar, se varió la temperatura entre 160, 150 y 140°C, manteniendo el tiempo de reacción en 60 minutos y la relación B/AD 10/90 (condiciones de reacción 1). Luego, se evaluó la influencia del tR, variándolo entre 30, 45 y 60 minutos, manteniendo la T en 150°C y la relación B/AD 30/70 (condiciones de reacción 2). Y, por último, se trabajó con relaciones B/AD de 10/90, 20/80 y 30/70, manteniendo la T en 150°C durante 45 minutos de reacción (condiciones de reacción 3).

El grado de deslignificación se calculó con (1), y el porcentaje conservado de cada biopolímero, con (2):

$$\%D = 100 \frac{m_0 - m_r}{m_0} \quad (1)$$

$$\%C = 100 \frac{m_r}{m_0} \quad (2)$$

donde  $m_r$  es la masa remanente del biopolímero en cuestión en el sólido tratado (celulosa, hemicelulosa y lignina), y  $m_0$  la masa en la biomasa sin tratar (siempre se trabaja en base seca).

## RESULTADOS

El AQC contenía inicialmente 39,3%p de lignina, 39,3%p de celulosa y 4,5% de hemicelulosa. En todos los casos se consiguió un alto grado de deslignificación, observando además las siguientes tendencias con respecto a las variables estudiadas.

### Efecto de la variación de T

La temperatura mostró una marcada influencia sobre la cantidad de lignina removida. Trabajando bajo las condiciones de reacción 1, se observó que a mayor T, la remoción de lignina fue mayor, eliminando en el peor de los casos el 89,82% (T=140°C) y llegando a remover la totalidad de la misma a 160°C. Para este último caso, se obtuvo un material sólido rico en celulosa con la siguiente composición: 80,56%p de celulosa, 2,98%p de hemicelulosa y 16,46%p de otros componentes.

Para la celulosa y la hemicelulosa, no se observaron diferencias significativas al modificar la T de operación. Como puede verse en la Figura 1, la mayor parte de la hemicelulosa fue eliminada (alrededor del 75 %) mientras que la mayor parte de la celulosa (alrededor del 80%) fue conservada en el sólido final. Esto es concordante con el hecho de que la estructura cristalina de la celulosa es más resistente que la hemicelulosa, que tiene menor grado de polimerización y menor cantidad de puentes intermoleculares [4].

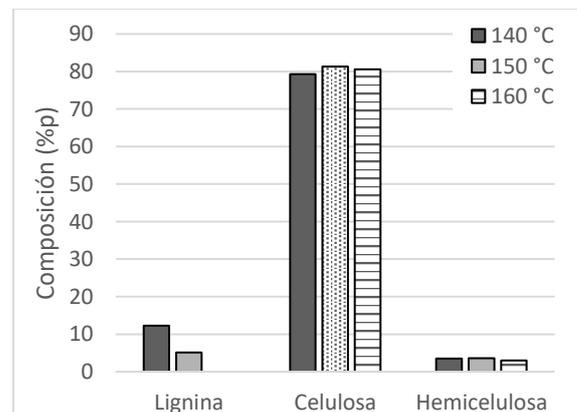


Figura 1 – Composición del sólido obtenido luego de la deslignificación bajo las condiciones de reacción 1.

### Efecto de la variación del tR

Bajo las condiciones de reacción 2 se obtuvieron los siguientes %D: 90,18 % para 30 minutos de reacción, 93,57 % para 45 minutos y 96,96% para 60 minutos.

Dada esta tendencia, se esperaría obtener una deslignificación completa aumentando aún más el tR.

La cantidad de celulosa conservada en el sólido disminuyó levemente al aumentar el tR (69,94 % para 30 minutos, 67,52 % para 45 minutos y 62,45% para 60 minutos). La cantidad de hemicelulosa conservada varió más abruptamente al modificar el tR, siendo 77,23 % para 30 minutos, 60,23% para 45 minutos de reacción, y 23,98% para 60 minutos de reacción.

### Efecto de la variación de la relación B/AD

El aumento de la relación B/AD produjo un doble efecto negativo: disminuyó el %D y el %C de celulosa y hemicelulosa. A pesar de que el %D fue alto para todos los casos (98,81 y 93,57%), el contenido de celulosa del sólido resultante disminuyó notablemente al aumentar la relación B/AD, como puede observarse en la Tabla 1. También se puede ver en la Tabla 1, que la variación de la relación B/AD influye fuertemente sobre la cantidad celulosa y hemicelulosa conservada, y más levemente sobre la de lignina.

A pesar de que el aumento de la relación B/AD produce estos efectos no deseados, se consigue aumentar la cantidad de biomasa procesada y se obtiene un producto de calidad aceptable, por lo que, de acuerdo a los requerimientos, podría ser una opción viable para operaciones con bajo nivel de exigencia.

Tabla 1 – Composición del sólido luego del tratamiento bajo las condiciones de reacción 3 y cantidad de cada biopolímero conservada.

Composición del sólido obtenido			
Relación B/AD	Lignina	Celulosa	Hemicelulosa
10/90	1,49	84,98	8,68
20/80	4,92	64,30	4,89
30/70	7,61	59,14	4,82
Cantidad conservada de cada biopolímero			
Relación B/AD	Lignina	Celulosa	Hemicelulosa
10/90	1,19	67,52	60,23
20/80	4,56	59,53	39,54
30/70	6,43	49,96	35,52

### DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los tratamientos de deslignificación del AQC mostraron ser muy eficientes, lo que era de esperarse debido a la conocida acción deslignificante del NaOH. En particular, esta biomasa posee gran cantidad de lignina y en la mayoría de los casos se logró obtener un producto con cantidades menores al 10%; se obtuvo deslignificación total trabajando a 160°C durante 60 minutos y con relación B/AD 10/90. Para este caso, se conservó el 80,73% de la celulosa y el 26,07% de la hemicelulosa presentes en la biomasa de partida.

Se realizaron ensayos bajo diferentes condiciones operativas, observando las siguientes tendencias:

- La variación de la temperatura afecta principalmente la remoción de lignina y no se aprecia un efecto significativo sobre la celulosa ni la hemicelulosa, por lo que se prefieren temperaturas altas para minimizar los tiempos de reacción y conservar mayor cantidad de celulosa y hemicelulosa.
- En las condiciones estudiadas, se conserva muy poca cantidad de la hemicelulosa presente en la biomasa de partida.
- El aumento de la relación másica B/AD impacta negativamente sobre el proceso al eliminar gran cantidad de celulosa y hemicelulosa, y disminuye levemente, además, el porcentaje de deslignificación. Se logran mejores resultados trabajando con menores relaciones B/AD.

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chen S. S., Maneerung T., Tsang D. C. W., Sik Ok W., Wang C. H. (2017). Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts. *Chem. Eng. J.*, 328, 246-273.
- [2] Reales J. G., Castaño H. I., Zapata J. E. (2016). Evaluación de Tres Métodos de Pretratamiento Químico sobre la Deslignificación de Tallos de Yuca. *SciELO Analytics*, 27, 11-22.
- [3] Campagna P. D., Saires P., Falco M., Bertero M. (2023). Deslignificación de biomasa para su uso en biorrefinería. *AVERMA*, 27, 363-373.
- [4] Hayes, D., Fitzpatrick, S., Hayes, M., Ross, J. (2006). *“Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions”* Wiley. Weinheim, Germany, pp. 139.