

## Producción de “building blocks” a partir de residuos lignocelulósicos, enmarcado en la biorrefinería de los mismos

Ruiz, Carlos Raúl <sup>a</sup>; Sequeira, Alfredo Fabián <sup>a</sup>; Dagnino, Eliana Paola <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Química Orgánica Biológica (FRRe, UTN)-Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica (CONICET-UNNE). Resistencia, Chaco – Argentina

<sup>b</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, 1033 Capital Federal, Argentina

carlosruiziq@ca.frre.utn.edu.ar

### RESUMEN

El ácido levulínico (LA) es considerado como uno de los compuestos orgánicos con mayor potencial en la biorrefinería de residuos lignocelulósicos. La composición de la cascarilla de arroz hace que la obtención de LA a través de la biorrefinería sea muy prometedora. Este trabajo tuvo como objetivo definir los rangos de estudio de las variables que afectan a la obtención de LA por tratamiento ácido e identificar el ácido levulínico en el producto de reacción, para posteriormente definir un diseño de experimentos de optimización. Para ello, se realizaron pruebas con cascarilla sin tratar, y con cascarillas pretratadas, modificando la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración de ácido sulfúrico y la carga de sólidos. Se identificó y cuantificó la concentración de ácido levulínico por medio de HPLC y, con los datos obtenidos se determinaron los rangos de estudios para cada variable para su posterior optimización. A partir de estos datos preliminares se concluye que es factible la obtención de ácido levulínico a partir de cascarilla de arroz tratada y original por medio de tratamientos ácidos. Se obtuvieron licores con concentraciones de LA superiores a 20 mg/L, con los cuales, haciendo los ajustes correspondientes a los parámetros estudiados se podría esperar mejoras en el rendimiento.

**Palabras claves:** Biorrefinería, Cascarilla de arroz, Acido levulínico, Conversión.

### ABSTRACT

Levulinic acid (LA) is considered as one of the organic compounds with the greatest potential of the lignocellulosic waste biorefinery. Considering the composition of rice husk, the obtention of LA through its biorefinery is very promising. The objective of this work was to define the variables limits that affect the obtention of LA by acid treatment and to identify the levulinic acid in the reaction product, to subsequently define the design of optimization experiments. To accomplish these objectives, tests were carried out with untreated rice husk and pre-treated rice husk,

modifying the temperature, reaction time, sulfuric acid concentration and solids load. The concentration of levulinic acid was identified and measured by means of HPLC, utilizing obtained data to define the study ranges for each variable for subsequent optimization. With these preliminary results, it is concluded that it is feasible to obtain levulinic acid from treated and untreated rice husk by means of acid treatments, by which concentrations of LA greater than 20 mg/L were obtained, and, by making the corresponding adjustments to the parameters, performance improvements might be expected.

**Key words:** Biorefinery, Rice husk, Levulinic acid, Yields.

### INTRODUCCIÓN

La crisis de recursos, la contaminación ambiental y el crecimiento de la población son tres problemas principales que obstaculizan el desarrollo económico y, que requieren el avance urgente de alternativas al petróleo fósil. La biomasa lignocelulósica podría ser una opción potencial para satisfacer la demanda de recursos.

Producir más, no significa usar más, sino rehusar de manera eficiente. Al utilizar un residuo como recurso se consigue un doble efecto: el beneficio ecológico al eliminar una fuente de contaminación y el económico al dotar al material de un valor agregado [1].

A través de un proceso de biorrefinería aplicado a los residuos lignocelulósicos se logra la separación de los diferentes componentes estructurales (carbohidratos, lignina, inorgánicos, entre otros) y su utilización como materia prima para la producción de productos biobasados de mayor valor agregado, como bioalcoholes, biohidratos, elastómeros, fibras, resinas, azúcares, antibióticos, sabores, colorantes, vitaminas, polioles, tensioactivos, aceites, dextrinas, ésteres etílicos, ácidos orgánicos y disolventes; usados en transporte, fabricación, construcción, cosmética, farmacéutica, química, plástico, papel, metalurgia, alimentos, madera, tratamiento de la contaminación y limpieza [2].

Los residuos lignocelulósicos (paja de arroz, cáscara de arroz, paja de trigo, bagazo de caña de azúcar, rastrojo de algodón) son “subproductos” de la producción y los procesos agrícolas y agroindustriales, por lo que no requieren tierras, energía o agua adicionales para producirlos. La cáscara de arroz (CA) es un residuo abundante en la región noreste de Argentina (provincias de Corrientes, Entre Ríos, Santa Fe, Formosa y Chaco), su producción en Argentina alcanzó las 1.434.300 toneladas en la campaña 2017/2018, de las cuales alrededor del 20% fue CA (Asociación Correntina De Plantadores De Arroz - Bolsa De Cereales De Entre Ríos, 2018).

Los llamados “building blocks” son bloques de construcción química, moléculas que se pueden convertir en varios productos químicos secundarios e intermedios y, por lo tanto, puede dar lugar a una amplia gama de diferentes usos posteriores. Cuando esta molécula deriva de la biomasa, puede llamarse “Biobased Chemical Building Block” y/o “Green Building Block [3].

El ácido levulínico (LA) es un building block muy importante y está siendo investigado en la última década debido a sus múltiples aplicaciones y, además fue considerado en el “top 12” de los productos obtenidos a partir de biomasa según una publicación hecha por Choi y colaboradores [4]. Entre los “Top 12” mencionado se encuentran el ácido succínico, etanol, ácido 3-hidroxi propiónico, ácido láctico, ácido iactónico, hidroximetilfurfural, furfural, 2,5-furandicarboxílico, **ácido levulínico**, gamma-valerolactona, glicerol, sorbitol, xilitol. El LA se ve con mayor importancia debido a la presencia de ácido carboxilo bifuncionales y un grupo cetónico-carbonilo. Debido a la naturaleza de bifuncionalidad reactiva del LA, posee gran potencial sintético para la producción de gran variedad de productos químicos. El LA es un precursor sintético importante en diferentes industrias, como la farmacéutica, la alimentaria (como saborizante), de polímeros (plásticos), de resinas, de recubrimientos superficiales, la textil, la agroquímica (pesticidas), también como aditivo para combustibles, solventes y numerosas síntesis orgánicas [5].

Teniendo en cuenta el enorme y prometedor potencial de LA en el mercado, existe un interés notable en el desarrollo de nuevas tecnologías comerciales para producir LA a partir de residuos lignocelulósicos. Por ello se plantea obtener LA a partir de los carbohidratos presentes en residuos lignocelulósicos abundantes en el NEA, mediante un proceso de conversión química enmarcado en un contexto de biorrefinería.

## DESARROLLO

### Materia prima

La materia prima utilizada fue cascarilla de arroz (CA) fue provista por una industria procesadora de arroz de la provincia del Chaco, Argentina. Esta materia prima presenta 34,1% de glucanos, 13,1% de xilanos, 1,5% de arabinanos, 19% de lignina, 1,5% de grupos acetilos, 15,0% de inorgánicos, 8,2% de extractivos y 7,9% de otros.

La CA fue pretratada en varias etapas para extraer componentes estructurales en el marco de una biorrefinería. Las cascarillas utilizadas como sustratos para la obtención de LA fueron las siguientes: a) CA1: libre de hemicelulosas, según tratamientos optimizados que consiste en tratar con ácido débil a nuestra materia prima en un reactor a presión y temperatura [6], b) CA2: libre de hemicelulosas, deslignificada según tratamientos optimizados del tipo Organosolv basado en la reacción de CA1 con agua, etanol e NaOH.[6],[7]. c) CA3 libre de hemicelulosas, deslignificada y libre de inorgánicos, que consiste en un tratamiento alcalino de CA2 en un reactor a presión y temperatura.

### Obtención de LA

La cascarilla de arroz pretratada en diferentes etapas fue utilizada para la obtención de LA. La reacción consistió en la despolimerización catalítica de celulosa utilizando soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esta se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable, con medición de la presión autogenerada, el calentamiento se realizó por inmersión en fluido de silicona termorresistente, sin agitación. La reacción se detiene por inmersión en agua a 20°C. Se evaluaron rangos, relativamente grandes, de los parámetros que intervienen en la reacción. La reacción se llevó a cabo variando la concentración de ácido (entre 5 y 10% v/v), el tiempo de reacción (entre 20 y 40 min) y el tipo de muestra de CA (sin y con pretratamientos). En este caso la temperatura se mantuvo en 180°C.

Por último, se realizaron ensayos en un reactor a presión atmosférica con temperatura máxima de 110 °C y con solución de ácido 5 y 10 %v/v, manteniendo el tiempo de reacción en 40 minutos.

Las muestras líquidas se guardan a 4°C para su posterior análisis.

### Caracterizaciones

La caracterización de la biomasa lignocelulósica se llevará a cabo según normas estándares del Laboratory Analytical Procedure, Technical Reports (NREL/TP). La mayoría de estos procedimientos provienen de normas de organismos

internacionales como ASTM (American Society for Testing and Materials). Consistió en:

a. Determinación del contenido de **humedad y/o sustancias volátiles**, según norma estándar NREL/TP-510-42621, utilizando balanza analítica para determinación de humedad y volátiles. El resultado obtenido se expresa en porcentaje, relacionando la masa de sólido seco o la diferencia entre las masas del sólido húmedo y seco (humedad), ambas con la masa del sólido inicial.

575±25°C durante 3h y el resultado se expresa como porcentaje en base seca.

## Resultados y Discusiones

### Estudio de la materia prima

En la siguiente tabla (Tabla 1) se observan las características estructurales de los diferentes sustratos

Tabla 1: características de los sustratos

Sustrato	Celulosa	Hemicelulosas	Lignina	Inorgánicos	Otros
CA*	34,1	13,1	19,0	15,0	18,8
CA1**	53,0	-	25,8	15,7	5,5
CA2**	70,3	-	5,8	23,9	-
CA3***	93,9	-	5,1	1	-

\*CA: Cascarilla de arroz sin tratamientos

\*\*CA1: Cascarilla de arroz libre de hemicelulosas

\*\*\*CA2: Cascarilla de arroz libre de hemicelulosas y deslignificada

\*\*\*\*CA3: Cascarilla de arroz libre de hemicelulosas, deslignificada y sin inorgánicos.

b. Determinación del contenido de sustancias extractivas solubles en agua y etanol, según norma estándar NREL/TP 510-42621. Se cuantifica la cantidad, en porcentaje en base seca, del material extraído por el método de extracción soxhlet.

c. Determinación del contenido de carbohidratos, celulosas y hemicelulosas, según norma estándar NREL/TP-510-42618. Se hidroliza la muestra sólida en dos etapas. La primera con solución de ácido sulfúrico al 72%, durante 1h a 30°C y luego se diluye hasta solución ácida del 4% y se coloca en autoclave a 121°C durante 1h. Para la cuantificación de los carbohidratos estructurales se utiliza la fracción líquida y por medio de cromatografía líquida de alta resolución (Shimadzu), con una columna Rezex™ RHM-Monosaccharide H+ (8%) (phenomenex) con las siguientes condiciones cromatográficas: H2SO4 4mM como fase móvil, 0,6ml/min, 55°C y detectores de índice de refracción y UV.

d. Determinación del contenido de lignina, según norma estándar NREL/TP-510-42618. Para ello se utiliza la fracción sólido del método detallado en el punto anterior y se lo calcina en mufla a 575±25°C durante 2h. El contenido de lignina soluble en ácido se determinó sobre la fase líquida, mediante medición espectrofotométrica a 320nm.

e. Determinación del contenido de cenizas (sustancias inorgánicas), según norma estándar NREL/TP 510-42622. Se utiliza horno mufla a

utilizados en la reacción de obtención de LA.

En la Tabla 1 se puede observar que los tratamientos aplicados van aumentando la proporción de celulosa presente en el sustrato a utilizar en la reacción de LA. Al mismo tiempo se separan los componentes estructurales que no aportan para la obtención de LA. Por lo que es de esperar que a medida que se avanza en CA, CA1, CA2 y CA3, las reacciones tengan mejores resultados.

### Obtención de LA

En la Tabla 2 se muestran los resultados para los diferentes sustratos para dos tiempos de reacción (20 y 40min). Los resultados obtenidos a 20min no fueron los esperados, teniendo en cuenta las predicciones que surgen de la Tabla 1, ya que, al aumentar el porcentaje de celulosa del sustrato, lo esperable era que en CA2 y CA3 se alcancen mayores concentraciones de LA que en CA sin tratamientos y CA1.

Tabla 2: producción de LA a diferentes tiempos

SUSTRATO	Concentración de LA (g/L)	
	20min	40min
CA	20,734	-
CA1	33,252	-
CA2	2,580	52,552
CA3	-	28.724

Teniendo en cuenta que CA2 sufre tratamiento con hidróxido de sodio y que los sólidos podrían retener cierta alcalinidad, se probó aumentar el tiempo a 40 min. En la columna de 40min se presentan los resultados de los ensayos con el sustrato CA2, en la que la concentración de LA obtenida es marcadamente superior a las encontradas a 20 min. Sin embargo, en CA3 la conversión a LA vuelve a caer y nuevamente se le atribuye a la retención de álcalis en su matriz, ya que, para obtener este sustrato, se trata a CA2 con un nuevo tratamiento alcalino. Estos resultados indican que, los sustratos utilizados influyen en la conversión a LA y, que el tiempo es una de las variables a optimizar en la obtención de LA. El porcentaje de conversión de CA2 a 40 minutos es de aproximadamente del 53% mol, comparable con resultados obtenidos por otros autores [8].

Por otro lado, se realizaron unas últimas pruebas donde las concentraciones de LA obtenidas en el tratamiento del sustrato CA2 trabajando en un reactor a presión atmosférica con temperatura máxima de 110 °C y con ácido al 5 y 10 % V/V, manteniendo el tiempo de reacción en 40 minutos fueron 3,182 y 0,882 g/L, respectivamente. Se demuestra entonces que la temperatura de 110°C no genera buenas conversiones de celulosa a LA, por lo que el estudio debe orientarse a temperaturas superiores. Al mismo tiempo, se puede ver que el factor temperatura es predominante a la hora de buscar una mejor conversión de celulosa a LA, ya que ni aumentando la concentración de ácido se logra una mayor concentración de LA.

## CONCLUSIONES

Es muy importante que se pueda encontrar una manera óptima de obtener LA, un building block con mucho potencial, que puede ser utilizado en gran cantidad de procesos posteriores, ya sea como aditivos

en compuestos farmacéuticos, como en la producción de plásticos, se conoce también que es utilizado en la industria de los cigarrillos para ayudar a la eliminación de la nicotina, o también se lo puede utilizar en sus formas esterificadas, donde la más predominante podría decirse que es el levulinato de etilo, compuesto que se usa como aditivo en combustibles.

A partir de los resultados preliminares hallados se concluye que la obtención de LA es factible con tratamientos con ácidos sencillos, independientemente de la o las etapas de pretratamiento que se apliquen a la CA. En contrapartida a esto, en esta etapa de evaluación, se intuía que, la conversión de LA a partir de un sustrato con mayor porcentaje de material celulósico, sea mayor, pero disminuyó de 33,25g/l a 2,58g/l para CA1 y CA2, respectivamente. Esto puede deberse a que CA2 sufre un tratamiento alcalino y pudiera retener en su matriz cierta alcalinidad que provoque parcial neutralización de la solución ácida en la reacción de obtención de LA, y lo mismo ocurre cuando se compara CA2 y CA3 con un tiempo de reacción superior.

En trabajos futuros se realizarán pruebas dónde se ajustarán los rangos de evaluación de las variables fundamentales que afectan a la conversión de celulosa a LA, y también analizar la posibilidad de implementar un proceso con catálisis heterogénea.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Viloria, P. R., Marfisi, S., Rondón, P. O., & Rojas, B. (2014). Obtención de celulosa microcristalina a partir de desechos agrícolas del cambur (*Musasapientum*). Síntesis de celulosa microcristalina. *Revista iberoamericana de polímeros*, 15(6), 286-300.
- [2] Kurian, J. K., Nair, G. R., Hussain, A., & Raghavan, G. V. (2013). Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 205-219.
- [3] <https://biorrefineria.blogspot.com/p/biobased-chemicals-building-blocks.html>. Fecha de acceso 10 de octubre de 2019.
- [4] Choi, S., Song, C. W., Shin, J. H., Lee, S. Y., (2015) Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives. *Metabolic Engineering*, 28, 223–239.
- [5] Badgujar, K. C., Wilson, L. D., & Bhanage, B. M. (2019). Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: Current scenario, opportunities

and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 102, 266-284.

- [6] Dagnino, E. P., Chamorro, E. R., Romano, S. D., Felissia, F. E., Area, M. C. (2013a). Optimization of the acid pretreatment of rice hulls to obtain fermentable sugars for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, 42, 363-368.
- [7] Dagnino E. P., Area M. C., & Chamorro E. R (2017b). Fraccionamiento secuencial de la cascarilla de arroz para la obtención de bioetanol y subproductos. El papel: *revista internacional de la fabricación de pasta y papel*. ISSN 1134-8062. 195: 40-41
- [8] Thakkar, A., Shell, K. M., Bertosin, M. (2020) Production of levulinic acid and biocarbon electrode material from corn stover through an integrated biorefinery process. *Fuel Processing Technology*.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106644>