

DESLIGNIFICACIÓN DE BIOMASA PARA SU USO EN BIORREFINERÍA

Pablo Campagna¹, Paula Saires¹, Marisa Falco¹, Melisa Bertero¹

¹Grupo de Investigaciones en Aplicaciones Catalíticas (GIAC). Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “José Miguel Parera” (INCAPE) (CONICET-UNL) - Colectora Ruta Nac N° 168 km 0, Predio CCT CONICET Santa Fe “Dr. Alberto Cassano”-C.P. 3000 Santa Fe.
Tel. 0342 451-1370 ext. 6101 e-mail: pdcampagna@fiq.unl.edu.ar

RESUMEN: Desde hace muchos años el petróleo es el recurso más utilizado para producir energía y productos químicos de valor agregado. El agotamiento paulatino de este recurso no renovable ha generado un aumento de su costo; además, su utilización masiva es uno de los principales causantes de la acumulación de carbono en la atmósfera y de problemas ambientales. En este contexto, la utilización de fuentes renovables se hace cada vez más necesaria. La biomasa del tipo lignocelulósica es la más abundante en la superficie terrestre, y utilizando procesos de biorrefinería, se pueden sustituir la mayoría de los químicos sintéticos derivados de la industria petroquímica. La biorrefinería consiste en la separación de las fracciones lignina, hemicelulosa y celulosa contenidas en la biomasa y su procesamiento. En este trabajo se realizó la deslignificación de dos biomásas: aserrín de quebracho colorado (*Schinopsis balansae*) y tallos de *Cannabis Sativa L.* Se utilizaron como agentes deslignificantes NaOH 2N y, por otro lado, Solución Etanol/NaOH/Agua (método OrganoSolv) con y sin pretratamiento ácido. Se encontró que el ataque con NaOH elimina la totalidad de la lignina mientras que utilizando el método OrganoSolv bajo las mismas condiciones operativas el grado de deslignificación obtenido es menor.

Palabras clave: Biomasa Lignocelulósica, Biorrefinería, Deslignificación, Lignina, Método Organosolv.

INTRODUCCIÓN

Como se viene haciendo evidente desde hace muchos años, el uso de recursos fósiles como combustibles y/o como materia prima para la industria petroquímica presenta dos grandes problemáticas: en primer lugar, el agotamiento paulatino de los mismos hace que cada vez sea más difícil su extracción, forzando la utilización de tecnología de alta complejidad (Garzón Gordón, 2021). Por otro lado, la quema de estos combustibles a lo largo de la historia produjo la sobreacumulación de carbono, desembocando en el aumento de la temperatura del planeta y generando problemas ambientales asociados (Mondragón, 2021). Por esto, se hace imprescindible impulsar el uso de recursos renovables que suplanten, al menos parcialmente, las fuentes fósiles.

Los carbohidratos y la lignina presentes en la biomasa lignocelulósica son los biopolímeros más abundantes en la superficie terrestre (Sánchez y Cardona, 2006), y mediante procesos de biorrefinería es posible separar sus fracciones lignina, hemicelulosa y celulosa, que luego pueden ser utilizados para la obtención de biocombustibles o para la producción de compuestos químicos de alto valor agregado (Alvira et al., 2010; Chen et al., 2017; Cherubini, 2010; Plaza y Wandzich, 2016). La separación previa de estos biopolímeros mejora el desempeño de las reacciones posteriores necesarias para la obtención de distintos compuestos ya que disminuye la posibilidad de formación de productos recondensados denominados *huminas* (en el caso particular del proceso de producción de ácido levulínico), aumentando la selectividad hacia el producto deseado y desfavoreciendo la formación de residuos (Yoon et al., 2014; Girisuta et al., 2013).

Ciertos estudios identifican los compuestos químicos más prometedores, denominados Chemical Platforms, a partir de los cuales pueden sintetizarse una gran variedad de productos, y que podrían ser de gran utilidad en la matriz industrial del futuro (Werpy y Petersen, 2014; Trigio et al., 2011; Deciancio, 2022); el ácido levulínico es uno de ellos.

En Argentina, se producen grandes cantidades de residuos provenientes de la industria forestal y agrícola que generalmente son utilizados para la obtención de energía mediante la quema directa in-situ o directamente descartados. Estos recursos podrían utilizarse, en cambio, para la obtención de productos químicos de alto valor. El aserrín de quebracho colorado agotado tras su tratamiento con agua caliente para la producción de taninos y los tallos de *Cannabis Sativa L.* descartados durante la cosecha de inflorescencias para la obtención de aceite de cannabis son dos ejemplos de biomasa lignocelulósica residual.

De estudios anteriores, se conoce que el NaOH concentrado y sometido a temperaturas y presiones moderadas es un excelente agente deslignificante (Rezende et al., 2011; Reales et al., 2016). Se han propuesto diversos mecanismos responsables de la deslignificación, que en general se basan en la desestabilización del enlace C-O-C presente en los grupos éter de las ligninas por incorporación de un buen grupo saliente y la posterior formación del anión fenóxido que desemboca en la apertura del anillo y la liberación de ácidos orgánicos de bajo peso molecular, solubles en el solvente utilizado que es generalmente agua (Ding et al., 2021). Mediante una subsiguiente acidificación de la solución, es posible recuperar la lignina por precipitación. Sin embargo, otros métodos señalan que estas ligninas no son de muy buena calidad para su uso en biorefinería, y que utilizando técnicas de deslignificación con bajas concentraciones de álcalis, se obtienen ligninas de mayor calidad (Zhou et al., 2018; Zhao et al., 2017). Una alternativa podría ser un tratamiento en condiciones de pH más suaves, como el método OrganoSolv, que utiliza un compuesto orgánico como agente deslignificante y NaOH en pequeñas concentraciones como catalizador. El compuesto orgánico, generalmente es etanol por su alta disponibilidad, bajo costo y buenas propiedades deslignificantes (Zhou et al., 2018; Zhao et al., 2017). Algunos estudios sugieren que la incorporación de un pretratamiento ácido al proceso OrganoSolv produce la eliminación de las hemicelulosas, logrando desenlazar en parte el entramado polimérico presente en la biomasa y facilitando así el posterior ataque por el agente deslignificante (Eisenhuber et al., 2013; Dagnino et al., 2017), mientras que otros sugieren que las altas temperaturas en etapas de pretratamiento son perjudiciales para la posterior deslignificación (Dagnino et al., 2018).

Este trabajo surge como una primera etapa para la producción de ácido levulínico, en la que se busca eliminar la lignina utilizando el tratamiento más suave y amigable con el medio ambiente posible, y que permita la recuperación de las distintas fracciones que componen la biomasa para lograr un aprovechamiento integral en el proceso de biorrefinería. En particular, el objetivo de este trabajo fue determinar si los tratamientos de deslignificación son eficientes sobre las biomásas aquí utilizadas. Se evaluaron dos tratamientos: a) proceso básico, y b) proceso organosolv (con y sin pre-tratamiento ácido), aplicados a dos biomásas de diferente composición (aserrín de quebracho colorado (*Schinopsis balansae*) y tallos de *Cannabis Sativa L.*). Además, este trabajo busca sentar las bases para trabajos futuros en los que se optimicen los tratamientos aquí aplicados.

METODOLOGÍA

Materias primas y reactivos

El aserrín de quebracho colorado agotado (AQ) fue provisto por industrias forestales de la provincia de Chaco, siendo el residuo de la obtención de taninos.

Los tallos de *Cannabis Sativa L.* (TC) son desechados en el proceso de obtención de aceite de cannabis, ya que para su producción se utilizan sólo las inflorescencias. Los mismos fueron provistos por particulares inscriptos en el *Registro del Programa de Cannabis*, habilitados según el mismo a cultivar plantas de cannabis para uso medicinal (ReProCann, 2021).

El material sólido se molió en molino de martillos para disminuir y homogeneizar el tamaño de partícula, utilizando la fracción retenida entre los tamices de 4 y 20 *Mesh* (tamaño de partícula entre 875 y 4750

μm). Posteriormente se conservó en bolsas herméticas cerradas al vacío. En la Fig. 1 se puede observar el esquema del acondicionamiento aplicado.

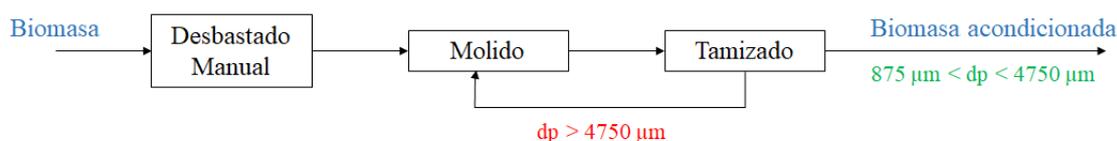


Figura 1: Esquema de acondicionamiento de biomasa.

En cuanto a las soluciones, todas fueron preparadas a partir de reactivos de alta pureza provistos por laboratorios Sigma-Aldrich®. Los reactivos utilizados fueron: Hidróxido de sodio $[\text{NaOH}] > 99,9\%$ p.a. (ACS); Ácido sulfúrico $98 > [\text{H}_2\text{SO}_4] > 95\%$ p.a. (ACS); Alcohol etílico $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 96\%$.

Caracterización de sólidos

Las biomásas de partida fueron caracterizadas por análisis proximal. El contenido de humedad, material volátil y ceniza de las biomásas se determinó bajo normas ASTM D3173 (2017), D3175 (2020) y D3174 (2018) respectivamente. El contenido de carbón fijo fue calculado por diferencia. Todas las composiciones elementales (CHON) se determinaron en un equipo CHN628 (LECO).

Además, se determinó el contenido de los biopolímeros de interés Lignina, Hemicelulosa y Celulosa siguiendo el método Ankom basado en la norma ISO 16472:2006, y de proteína bruta según el método AOAC 1998 N° 976.05. En el caso de los TC, también se determinó el contenido extracto etéreo según el método AOAC 1999 N° 920.39 modificado para extractor automatizado, y el contenido de cannabinoides mediante cromatografía gaseosa en un GC-FID HP 6890N equipado con columna ZB35-HT de 30 m de longitud, 0,25 mm de ID y 0,25 μm de espesor de fase. Los cannabinoides fueron extraídos de los tallos siguiendo el procedimiento sugerido por la UNODC (Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito) utilizando una mezcla de solventes Metanol/Cloroformo (5:1 v/v), con agitación de 30 min en ultrasonido y centrifugación a 3000 rpm durante 5 min.

Los sólidos deslignificados fueron analizados para determinar su contenido de los biopolímeros Lignina, Hemicelulosa y Celulosa con la misma metodología que para las biomásas materias primas.

Metodología de deslignificación

Todas 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, provisto con agitación y sistema de calefacción mediante horno a resistencia eléctrica. Para proteger el reactor en las reacciones llevadas a cabo en condiciones de muy alto pH y con alta temperatura, se complementó el reactor con un vaso protector construido en teflón para evitar la fatiga del acero.

Para el ataque básico fuerte (BF) se utilizó solución de NaOH 2N a 160 °C bajo condiciones de presión autógena y con agitación durante 60 minutos, con una proporción de sólidos del 10 % p/v de solución.

Para el ataque organosolv (Soda-Etanol-Agua, SEA) se utilizó una solución con relación 54/46 Etanol/Agua con proporción de sólidos del 10 %p/v de dicha solución. La cantidad de NaOH agregada fue del 8% p/p de sólidos, con agitación y en idénticas condiciones de temperatura y tiempo que el método BF.

El pretratamiento ácido (PA) fue llevado a cabo utilizando solución de H_2SO_4 1 %p/v, a una temperatura de 152 °C bajo presión autógena y con agitación durante 30 minutos.

En todos los casos, los sólidos obtenidos fueron filtrados al vacío con embudo Büchner y papel de filtro, lavados reiteradas veces con agua desionizada, secados en estufa a 60 °C y conservados en envases de polipropileno hasta su posterior análisis.

La lignina fue recuperada del filtrado obtenido de la etapa de deslignificación. El licor se diluyó en proporción 1:2, se calentó hasta 50°C en presencia de agitación constante y se llevó a pH 3 para precipitar la lignina, utilizando una solución de H₂SO₄ al 5% v/v. Posteriormente se filtró al vacío, se lavó con una pequeña cantidad de solución NaOH 0,1N para eliminar el exceso de ácido y se lavó repetidas veces con agua desionizada. Finalmente, se secó en estufa a 60°C durante 24 hs.

En la Fig. 2 se observa el flujograma del procedimiento aplicado.

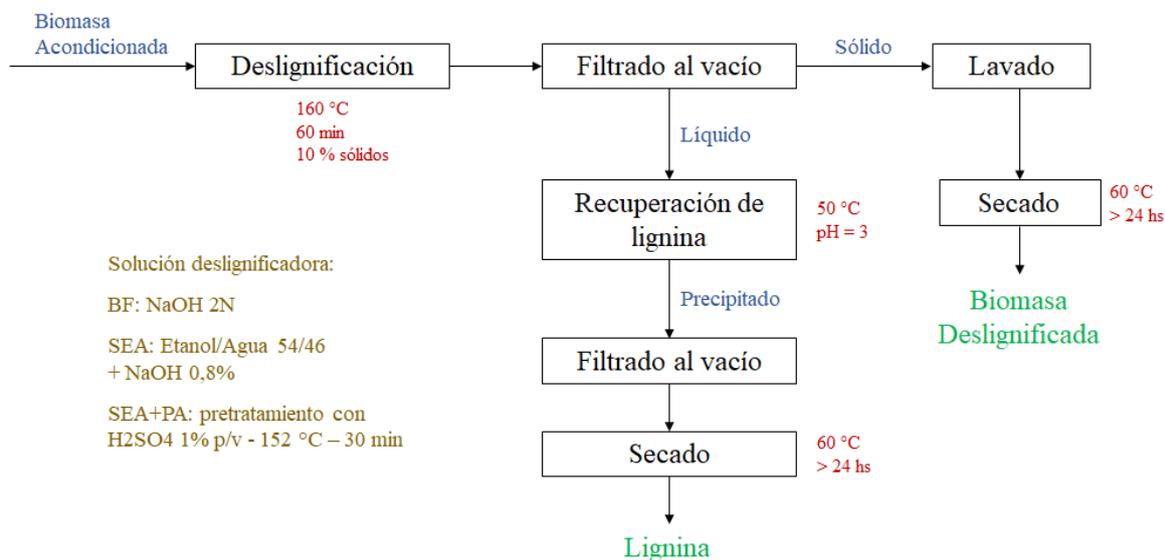


Figura 2: Flujograma de tratamientos aplicados.

Para evaluar la eficiencia de los tratamientos, se consideró el porcentaje de deslignificación obtenido, calculado como la relación entre la cantidad de lignina remanente en la biomasa post-tratamiento frente a la cantidad inicial, como se muestra en la ecuación 1.

$$\%D = \frac{\% L_r}{\% L_0} \quad (1)$$

Donde:

% D = porcentaje de Deslignificación.

% L_r = porcentaje de Lignina residual en biomasa (post-tratamiento).

% L₀ = porcentaje de Lignina presente en biomasa pre-tratamiento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede apreciar en la Fig. 3, la biomasa original contiene ramas y cortezas de gran tamaño, que no pueden ser tratadas conjuntamente con partículas pequeñas; tras realizar el acondicionamiento se consigue disminuir el tamaño de partícula y tras el tamizado se consigue trabajar con un tamaño de partícula más homogéneo, evitando que el mismo genere influencias sobre el grado de deslignificación.



*Figura 3: Biomosas antes y después del acondicionamiento.
Arriba: AQ sin acondicionar (izquierda) y AQ acondicionado (derecha)
Abajo: TC sin acondicionar (izquierda) y TC acondicionados (derecha)*

Los resultados obtenidos tras la caracterización de las materias primas se observan en la Tabla 1. Podemos ver que los TC contienen un porcentaje de celulosa algo menor al esperado; por ejemplo, otros autores han encontrado contenidos cercanos al 55% cuando se considera el tallo conteniendo tanto la parte fibrosa como el núcleo leñoso (Rehman et al., 2013) y también observan que la parte fibrosa contiene entre el 57-77% y la leñosa entre el 40-48% de celulosa respectivamente (Gümüşkaya et al., 2007). Sin embargo, en nuestro caso, teniendo en cuenta que el contenido celulósico representa aproximadamente un tercio de la masa total, no deja de ser una cantidad importante si se piensa en el aprovechamiento integral de la biomasa, ya que es posible convertirla en productos de alto valor agregado como por ejemplo ácido levulínico.

El contenido de lignina en los TC fue bajo, lo que es favorable para su consideración como materia prima en biorrefinerías, particularmente para procesos como el de producción de ácido levulínico. Sin embargo, es conveniente eliminarla para evitar la formación de productos secundarios no deseados en tratamientos posteriores, ya que puede repolimerizar con azúcares u otras sustancias intermediarias, formando compuestos insolubles indeseados y disminuyendo los rendimientos globales (Girisuta et al., 2017); esto justifica la etapa de deslignificación.

Por otro lado, es de mencionar que la composición del material vegetal suele ser variable; se ha encontrado que en las plantas depende tanto de la especie, como de las variedades dentro de la especie e incluso de su edad a la hora de la cosecha o de la parte de ésta que se esté utilizando (es decir, tallos, hojas, ramas, etc). (Salazar et al., 2016; Vallejos, 2006; Manosalva Barrera, 2020).

Finalmente, se cuantificaron altos contenidos de sustancias no identificadas en el caso de los TC; este hecho cobra importancia debido a que se ha observado en otras experiencias que ciertos componentes inorgánicos presentes en las biomosas de partida afectan negativamente la eficiencia de deslignificación, por lo que se recomienda realizar pretratamientos para eliminarlos (Dagnino et al., 2018). A partir de esto se hace necesario realizar una caracterización más específica en trabajos posteriores, para identificar

estas sustancias y luego evaluar qué influencia tienen sobre otras etapas en la biorefinería y qué métodos son idóneos para eliminarlas, en caso de que sea necesario.

Tabla 1 – Composición química de biomásas

	TC	AQ
Humedad (%p)	9,0	9,4
Análisis proximal (%p base seca)		
Cenizas	7,3	2,1
Material Volátil	74,3	72,7
Carbón Fijo	18,4	25,2
Análisis de composición (%p base seca)		
Celulosa	34,3	39,3
Hemicelulosa	12,4	4,5
Lignina	8,1	39,3
Proteína Bruta	7,9	1,6
Extracto Etéreo	2,1	-
Otros	27,9	13,2
Análisis elemental (%p base seca)		
C	46,4	50,8
H	6,1	5,3
O	-	41,3
N	-	0,4

Para el caso del AQ se encontró que contiene –respecto de los TC- una cantidad menor de hemicelulosas y compuestos no identificados, una cantidad similar de celulosa, y una cantidad mucho mayor de lignina, que equipara al porcentaje de celulosa de casi 40%. Estos valores de composición son cercanos a los esperables para maderas duras; si bien se esperaría que la cantidad de hemicelulosas sea algo mayor y la de ligninas algo menor, es necesario recordar que el AQ utilizado en este trabajo ha sufrido un tratamiento de extracción de taninos, el cual utiliza agua/etanol, que podría haber disuelto parte de las hemicelulosas, disminuyendo así su concentración y aumentando por diferencia la de lignina (Cuervo et al., 2009; Gómez et al., 2012). Es posible intuir entonces que a priori sería muy importante realizar una deslignificación severa sobre el AQ, ya que contiene una cantidad de lignina comparable a la cantidad de celulosa. Como se mencionó anteriormente, sería interesante realizar una caracterización más profunda para conocer las sustancias hasta ahora desconocidas y evaluar si podrían estar influenciando negativamente sobre el tratamiento de deslignificación.

En la Tabla 2 se observa la composición del producto sólido obtenido a partir de cada uno de los tratamientos aplicados, para las dos biomásas. En la Figura 4 se muestran los porcentajes recuperados de cada biopolímero con los distintos tratamientos, en relación al contenido en el sólido original sin tratar. Es para destacar, que con el método básico fuerte (BF) se obtuvo una deslignificación completa con ambas biomásas. En el caso del AQ, el sólido obtenido bajo este método contenía más de 80 %p de celulosa, habiéndose recuperando el 77% de la celulosa contenida en la biomasa original. En el caso de TC, el sólido obtenido por este método estuvo compuesto principalmente por celulosa, pero con un alto contenido de sustancias no identificadas. Asimismo, fue posible conservar la mayor parte de la celulosa originalmente contenida en los tallos.

Tabla 2 - Composición de las biomásas tratados por distintos métodos (%p)

	BF		SEA*	SEA+PA	
	AQ	TC	AQ	AQ	TC
Celulosa	80,56	68,54	52,72	62,97	65,42
Hemicelulosa	2,98	2,67	2,46	4,04	2,57
Lignina	0,00	0,00	35,72	21,78	20,86
Cenizas		13,20			1,70
Otros		15,59			9,45

*En el caso de TC no se aplicó el método SEA dada la baja eficiencia mostrada para AQ.

Utilizando el método SEA (aplicado sólo a AQ) no se obtuvo una buena deslignificación; se eliminó sólo el 37%p de la lignina. Sin embargo, la eficiencia de este proceso mejoró notablemente al aplicar el pretratamiento ácido (SEA+PA), con lo que se logró una deslignificación superior al 71% en el caso del AQ, conservando el 83% de la celulosa contenida originalmente en la biomasa. Algunos estudios sugieren que aumentando el tiempo de reacción se puede lograr una deslignificación completa utilizando este método; por ejemplo, Dagnino et al. aplicaron el proceso OrganoSolv sobre Aserrín de Algarrobo Negro incrementando el porcentaje de deslignificación de 51,3% a 81,0% al modificar el tiempo de reacción de 60 a 100 minutos, condiciones operativas similares a las de este trabajo (Dagnino et al., 2020).

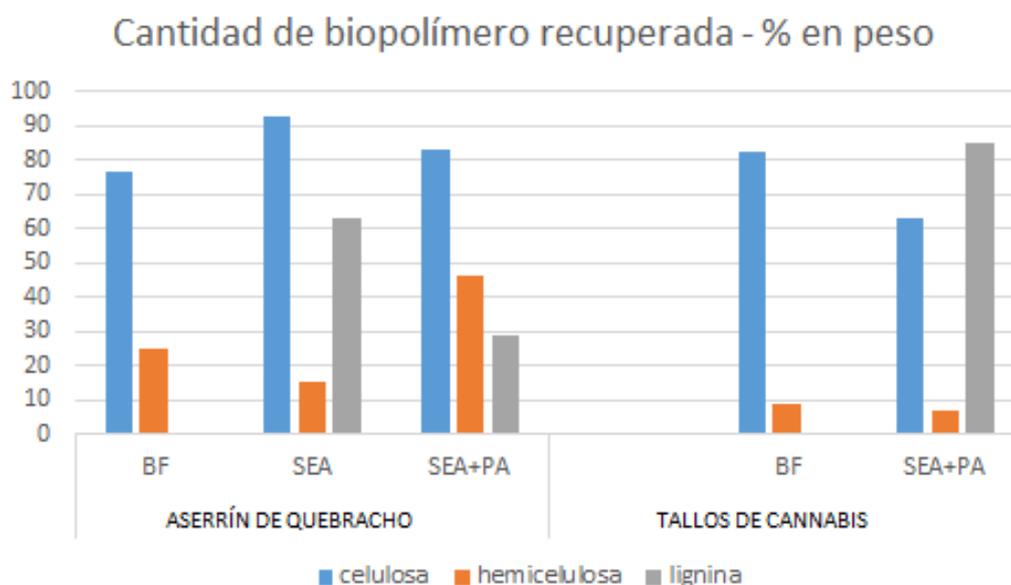


Figura 4 – Porcentaje de biopolímero recuperado en el sólido post tratamiento

En el caso de TC, el tratamiento SEA+PA no produjo la deslignificación esperada; de hecho, bajo esta metodología sólo se eliminó un 15% de la lignina presente, arrastrando consigo 37% de la celulosa presente en la biomasa. El contenido de cenizas y de sustancias no identificadas disminuyó notablemente respecto de la biomasa original, lo que sugiere que el tratamiento estaría disolviendo otras sustancias además de lignina. Es posible que esto se deba a la particular composición de los tallos de cannabis (ver Tabla 1), que contienen altos contenidos de extraíbles en etanol, acetona y agua y que, como ya se ha mencionado, algunos autores apuntan que para favorecer los tratamientos de deslignificación es necesario realizar pretratamientos para eliminar estos extraíbles. Los TC utilizados en este trabajo contenían cannabinoides (0,52%p Δ -9-Tetrahidrocannabinol, 0,1%p Δ -8-Tetrahidrocannabinol, 0,4%p Cannabidiol, 0,2%p Cannabinol y 0,1%p Cannabigerol y 17,5%p (base seca) de extraíbles en éter, lo que podría explicar las observaciones realizadas en la deslignificación con el método SEA+PA.

Si se plantea la producción de ácido levulínico como proceso de interés en la biorrefinería, resulta interesante recuperar la mayor cantidad posible de celulosa contenida originalmente en la biomasa durante el proceso de deslignificación, y en lo posible, conservar también las hemicelulosas, dado que a partir de las xilosas contenidas en ellas es posible obtener furfural, que luego puede ser transformado a alcohol furfurílico y finalmente a ácido levulínico (Hayes et al., 2005; Chen et al., 2017). Es para destacar que el método SEA+PA fue el que logró conservar intactas la mayor parte de las hemicelulosas contenidas en AQ, mientras que, para TC, el método BF fue el que mostró este efecto, además de ser el que logró un mayor grado de deslignificación.

Si bien con el método BF se obtienen mayor eficiencia de deslignificación con ambas biomásas, es el tratamiento que utiliza condiciones operativas más severas; en particular, el alto pH obliga a trabajar con materiales especiales para el diseño de equipos. El método SEA+PA promete ser una opción viable si se desea trabajar bajo condiciones más suaves, aunque esto implicaría un tiempo de reacción mayor, aumentando el consumo energético.

En base a estas observaciones, es interesante plantear alternativas para optimizar ambos métodos de deslignificación. En el caso del método BF, se podría evaluar si disminuyendo la severidad de las condiciones operativas, es posible obtener resultados similares en cuanto al grado de deslignificación. En el caso del método SEA+PA, evaluar si aumentando el tiempo de reacción o modificando alguna otra variable operativa se mejoran los resultados obtenidos.

CONCLUSIONES

Se aplicaron dos métodos de deslignificación a Aserrín de Quebracho colorado (AQ) y Tallos de Cannabis Sativa L. (TC). El más efectivo para eliminar la lignina resultó ser el método Básico Fuerte (método BF), que utiliza NaOH 2N a 160 °C durante 60 minutos y logra eliminar el 100% de la lignina, conservando el 77% de la celulosa para el caso del AQ y el 82% para el caso de los TC. Se probó también un método que funciona a un pH más neutro: emplea una solución NaOH/Etanol/Agua con proporción Etanol/Agua 54/46 p/p y NaOH 0,2 N (método SEA). Este método no fue lo suficientemente efectivo, pero su eficiencia se logró mejorar notablemente realizando un pretratamiento con H₂SO₄ a 152 °C durante 30 minutos (método SEA+PA). De esta manera se logró eliminar el 71% de la lignina conservando el 83 % de la celulosa para el caso del AQ. Para el caso de los TC, la eficiencia de este método fue muy baja, dado que sólo el 15% de la lignina fue eliminada, lo que podría deberse a la presencia de sustancias que interfieren en el tratamiento de deslignificación. Es de interés para futuros trabajos realizar una caracterización más completa de los TC e implementar un pretratamiento extra para eliminar previamente las sustancias indeseables.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado durante los años 2021 y 2022, utilizando fondos provenientes de diferentes fuentes de financiamiento: de Agencia I+D+i (PICT 2019-2621, PICT 2019-3391), UNL (CAI+D 2020 PI Tipo II 50620190100177LI) y CONICET (PIP 2021-11220200103146CO).

NOMENCLATURA

AQ – Aserrín de Quebracho Colorado (*Schinopsis balansae*).

BF – Tratamiento básico Fuerte

SEA – Tratamiento Soda/Etanol/Agua.

SEA+PA – Tratamiento Soda/Etanol/Agua con Pretratamiento Ácido.

TC – Tallos de Cannabis Sativa L.

REFERENCIAS

- Alvira P., Tomás-Pejó E., Ballesteros M. J., Negro M. J., (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource Technology*. 101, 4851–4861, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.093>.
- 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. *Chemical Engineering Journal*, 328, 246-273. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.020>.
- Cherubini F., (2010). The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*. 51, 1412–1421, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>.
- Cuervo L., Folch J. L., Quiroz R. E. (2009). Lignocelulosa Como Fuente de Azúcares Para la Producción de Etanol. *Centro de Investigación en Biotecnología, UAEM, BioTecnología*, 13, 3.
- Dagnino E. P., Felissia F.E., Chamorro E., Area M.C., (2017). Optimization of the soda-ethanol delignification stage for arice husk biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 97, 156–165, <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.016>.
- Dagnino E. P., Ruiz C., Chamorro E., (2018). Ensayos preliminares de deslignificación de aserrín de algarrobo negro, en vistas a la producción eficiente de azúcares fermentables. *AVERMA* 22, 61–66 <http://www.exporenovables.com.ar/2018/descargas/actas/asades-tema-6-131.pdf>.
- Dagnino E. P., Chiappero L. R., Nivolau V. V., Chamorro E. R. (2020). Separation process optimisation and characterisation of lignin from black carob treesawdust into a biorefinery. *Chemical Engineering Research and Design*, 155, 66-79. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.12.027>.
- Deciancio M., Siegel K. M. (2022). Creando condiciones para el desarrollo de la bioeconomía en la Argentina: El papel de las políticas estatales en biotecnología y biocombustibles (1990-2022). *Revista Estado y Políticas Públicas*, 19, 225-248.
- Ding N., Liu H., Sun Y., Tang X., Lei T., Xu F., Zeng X., Lin L. (2021). Lignin degradation in cooking with active oxygen and solid Alkali process: A mechanism study. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123984. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123984>.
- Eisenhuber K., Krennhuber K., Steinmüller V., Jäger A. (2013). Comparison of different pre-treatment methods for separating hemicellulose from straw during lignocellulose bioethanol production. *Ener. Procedia* 40, 172–181, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.08.021>.
- Garzón Gordón, A. J. (2021). El mercado del petróleo en el siglo XXI. Factores determinantes y efectos económicos. Programa de Doctorado en Ciencias Económicas, Empresariales y Sociales de la Universidad de Sevilla.
- Girisuta B., Dussan K., Haverty D., Leahy J. J., Hayes M. H. B. (2013). A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. *Chemical Engineering Journal*, 217, 61-70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.094>.
- Girisuta B., Jan Heeres H., (2017). Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources, *Biofuels and Biorefineries*. Springer Nature (Singapore, Japón), 7, 143-169.
- Gómez E. A., Rios L. A., Peña J. D. (2012). Madera, un Potencial Material Lignocelulósico para la Producción de Biocombustibles en Colombia. *Información Tecnológica*, 23, 73-86. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642012000600009>.
- Gümüşkaya E., Usta M., Balaban M., (2007). Carbohydrate components and crystalline structure of organosolv hemp (*Cannabis sativa* L.) bast fibers pulp. *Bioresource Technology*, 98, 491–497.
- Hayes D. J., Fitzpatrick S., Hayes M. H. B., Ross J. R. H. (2005). The Biofine Process – Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks. *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*. <https://doi.org/10.1002/9783527619849.ch7>.
- Manosalva Barrera J. C., Dávila J. A., Quintero J. A. (2020). Estudio holístico de la producción de papel a partir de cáñamo industrial en el contexto colombiano. *Revista Mutis*, 10,2. <https://doi.org/10.21789/22561498.1721>.
- Mondragón, F. (2021). Ciclos del dióxido de carbono en la formación y utilización de combustibles fósiles y su efecto en el cambio climático. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 45, 176. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1364>.

- Plaza G. A. y Wandzich W., (2016). Biorefineries-new green strategy for development of smart and innovative industry. *Management Systems in Production Engineering*. 3, 150–155, <http://dx.doi.org/10.2478/mspe-02-03-2016>.
- 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. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642016000300003>.
- Rehman M.S.U., Rashid N., Saif A., Mahmood T., Han J.-I. (2013). Potential of bioenergy production from industrial hemp (*Cannabis sativa*): pakistan perspective. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 18, 154–164.
- ReProCann (2021). Registro del Programa de Cannabis. Ministerio de Salud de la República Argentina. <https://www.argentina.gob.ar/salud/cannabis-medicinal/reprocann>.
- Rezende C. A., Aparecida de Lima M., Mezeiro P., de Azevedo E. R., García W., Polikarpov I. (2011). Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. *Biotechnology for Biofuels*, 54. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-54>.
- Salazar J. A. H., Hidalgo F. A. Hernández G. C. (2016). Composición lignocelulósica de *Pinus ayacahuite* Ehrenb. ex Schltdl., *P. leiophylla* Schlecht. & Cham. y *P. herrerae* Martínez. *Revista Mexicana de Ciencias Forestales*, 7, 34.
- Sánchez Ó. J. y Cardona C. A. (2006). Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*, 99, 5270-5295. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.013>.
- Trigio E. J., Mentaberry A., Cap E. J., Zelada A., Villarreal F. (2011). El potencial de la Bioeconomía y las Biorrefinerías en la Argentina. Ministerio de Ciencia, Técnica e Innovación Productiva, Presidencia de la Nación Argentina.
- Vallejos M. E. (2006). Aprovechamiento Integral del Cannabis Sativa como Material de Refuerzo/Carga del Polipropileno. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología en las Industrias Textiles y Papeleras, Universidad de Girona.
- Werpy T., Petersen G. (Eds) (2004). Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. PNNL and NREL (USA).
- Yoon S.Y., Shin S.J., (2014). The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose. *Energy* 77, 19–24, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.01.104>.
- Zhao X., Li S., Wu R., Liu D. (2017). Organosolv fractionating pre-treatment of lignocellulosic biomass for efficient enzymatic saccharification: chemistry, kinetics, and substrate structures. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 11, 567-590. <https://doi.org/10.1002/bbb.1768>.
- Zhou Z., Lei F., Li P., Jiang J. (2018). Lignocellulosic biomass to biofuels and biochemicals: a comprehensive review with a focus on ethanol organosolv pretreatment technology. *Biotechnol. Bioeng.* 115, 2683–2702. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.26788>.

DELIGNIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS FOR USE IN BIOREFINERY

ABSTRACT: For many years, oil has been the most used resource to produce energy and value-added chemicals. The gradual depletion of this non-renewable resource has generated an increase in its cost and its massive use is one of the main causes of carbon accumulation in the atmosphere and other associated environmental problems. In this context, the use of renewable sources is becoming increasingly necessary. Lignocellulosic biomass is the most abundant organic compound on the earth's surface, and using biorefinery processes can replace most of the synthetic chemicals derived from the petrochemical industry. The biorefinery consists of the separation of the lignin, hemicellulose and cellulose fractions contained in the biomass. In this work, delignification reactions were carried out on Willowleaf Red Quebracho Sawdust (*Schinopsis balansae*) and Cannabis Sativa L. Stems using 2N NaOH or Ethanol/NaOH/Water solution as delignifying agent (OrganoSolv method) and evaluating for the latter the influence of a acid pretreatment step. It was found that the NaOH attack removes 100% of the Lignin, while using the OrganoSolv method under the same operating conditions a lower degree of delignification is obtained.

Keywords: Lignocellulosic Biomass, Biorefinery, Delignification, Lignin, Organosolv.