



TRANSFORMACIÓ DE RESIDUS LIGNOCEL·LULÒSICS EN PRODUCTES D'ALT VALOR

SETEMBRE 2022

RESUM

Des del centre DBA s'ha elaborat un protocol que consisteix en l'ús de dissolvents iònics per fraccionar material lignocel·lulòsic d'origen agrícola i obtenir cel·lulosa i lignina de manera separada. Aquest procés s'ha aplicat a diferents materials, subministrats per diferents empreses, i s'ha estudiat com els diferents materials tenen una influència en els rendiments del procés i el tipus de cel·lulosa i lignina produïdes. S'ha procedit també a estudiar possibles aplicacions de les cel·luloses obtingudes com pot ser la preparació de fil de cel·lulosa, cada vegada més apreciat a la indústria tèxtil. Igualment hem realitzat algunes prospeccions sobre la seva hidròlisi i transformació en derivats de furans, considerats productes base per possibles nous bioplàstics. Pel que fa a la lignina aïllada, hem estudiat la seva caracterització i la seva transformació en un derivat carboxilat com a possible substitut natural d'àcids fúlvics i àcids húmics. En els estudis dels diferents materials, ens hem trobat en resultats inicialment sorprenents com és la recuperació de quantitats importants de silicats en residus de llits de granges de porcs. Aquesta recuperació es fa fàcil de realitzar a través d'un primer tractament en una dissolució fortament bàsica, filtració i precipitació a un pH concret. Com a resum de tots els resultats obtinguts i davant a les dificultats introduïdes per la pandèmia de COVID, hem procedit a realitzar un vídeo demostratiu que, inicialment, hem difós a partir de la pàgina web del centre DBA.

01. Objectius

Contribuir a la introducció de la bioeconomia dins del sector rural.

Demostrar la possibilitat d'emprar material lignocel·lulòsic de baix valor, provinent d'activitats agroalimentàries, per obtenir cel·luloses i lignines, com a productes base per a l'obtenció de productes comercials amb un valor econòmic millorat.

En el context d'economia circular, aquests suposen un gran potencial per reduir l'impacte ambiental a més de re-introduir un producte que actualment no té poca sortida en el mercat, a no ser pel seu compostatge o combustió.

02. Descripció de les actuacions realitzades

Establir i incrementar els contactes amb cooperatives i empreses directament o a través de col·laboradors externs amb el centre DBA.

Definir tipus de substrats lignocel·lulòsics a caracteritzar.

Aplicar diferents aproximacions al seu fraccionament mitjançant dissolvents iònics.

Estudiar les característiques de diferents cel·luloses i lignines aïllades.

Definir un protocol d'actuació i un vídeo demostratiu que, d'una manera molt general, difongui les possibilitats de la tecnologia desenvolupada.

03. Resultats

Durant la durada d'aquest projecte s'ha contactat amb un total de 10 cooperatives i empreses, que ens han fet arribar diferent tipus de biomassa i que han manifestat interès en conèixer els resultats d'aquest projecte i en analitzar la possible valoració d'alguns dels residus i subproductes que generen en la seva activitat.

S'ha caracteritzat la composició de pinyols de diferents cultius (préssec, nectarina, albercoc i paraguaià). Segons la caracterització realitzada, el contingut de material lignocel·lulòsic en closques de pinyol es troba entre 48-89 % (Taula 1). Al separar la closca de la llavor, el contingut de triglicèrids disminueix notablement afavorint així l'extracció de lignina, amb el que s'evita aplicar un rentat per eliminar els triglicèrids del producte final. Aquests també tenen interès industrial, però per l'activitat que es descriu, on l'objectiu és l'obtenció de lignina crua com a producte final, reduir la quantitat de triglicèrids suposa un avantatge per tal d'agilitzar el procés d'extracció.

Taula 1. Contingut de lignina, cel·lulosa i hemicel·lulosa (en pes sec) de diferents substrats estudiats.

Mostra	Lignina (%)	Cel·lulosa (%)	Hemicel·lulosa (%)
Pinyol de préssec	31.0 ± 0.4	31.2 ± 0.2	17.7 ± 0.1
Branques de nectarina	*24.2 ± 7.6	*20.7 ± 6.6	19.8 ± 0.5
Pinyol d'albercoc	24.6 ± 0.9	35.1 ± 1.2	29.1 ± 0.3
Pinyol de préssec pla	19.6 ± 1.0	16.8 ± 1.0	10.8 ± 0.8
Serradures explotació ramaderes*	9,1± 0.9	8.3 ± 1.0	5.1 ± 0.7
Serradura de pi	23.2 ± 0.0	46.4 ± 0.2	17.2 ± 0.2
Escorça de pi	46.9 ± 0.7	25.6 ± 0.4	1.6 ± 0.4

*Material amb un contingut d'un 45% de silicats sobre pes sec. Les dades aportades venen doncs condicionades per aquest percentatge

El fraccionament de la biomassa ha seguit bàsicament un procés com el descrit a la Figura 1,. El mètode es basa en facilitar la separació de la lignina de la resta de components de la mostra en contacte amb el dissolvent iònic, gràcies a la seva capacitat de solubilitzar la lignina. La cel·lulosa present en el material estudiat no és dissolt pràcticament i es recupera fàcilment per filtració. Posteriorment es fan una sèrie de rentats per tal de separar altres compostos solubles en el LI (hemicel·lulosa, sucres) i poder obtenir la lignina i recuperar el dissolvent. Durant el procés la mostra ha d'estar sota agitació i a una temperatura adequada.

Partint d'estudis previs amb l'hidrogen sulfat de trietilamoni ($Et_3NH[HSO_4]$), es variaren els paràmetres del procés com la temperatura, el temps d'extracció i la relació material:solvent. Arribant a la conclusió que pel material i dissolvent estudiat les millors condicions foren 120°C, 14 h i un 10% de càrrega de sòlids.

Igualment, s'estudià la capacitat de recuperar aquest dissolvent iònic atenent a la temperatura emprada, el temps d'extracció i la càrrega de sòlids (Figura 3).

D'aquest estudi es determinà clarament el clar efecte de la temperatura sobre la recuperació del dissolvent emprat, no observant-se diferències significatives pel que fa al temps d'extracció o la càrrega inicial.

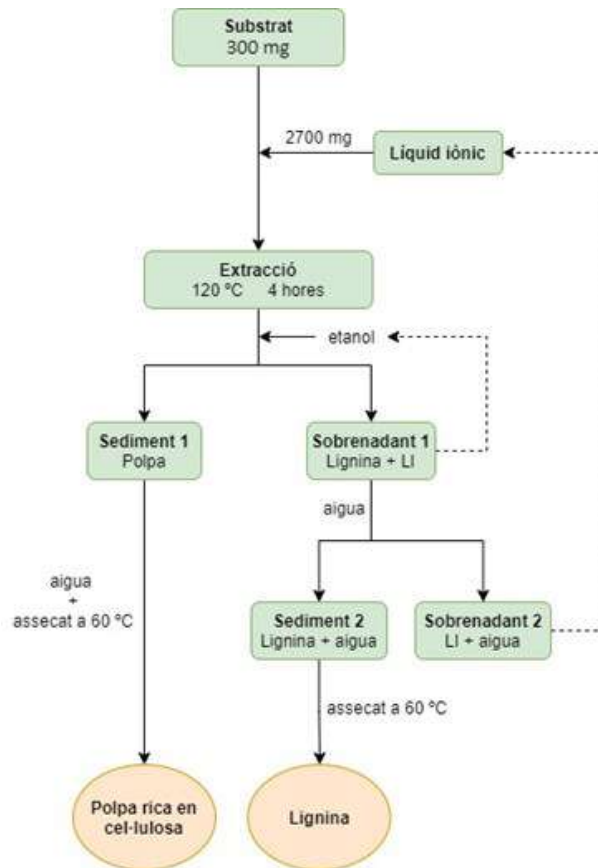


Figura 1. Esquemàtica del procés de fraccionament mitjançant dissolvent iònic (a escala de laboratori)

Tenint en compte que el tipus de substrat també pot influir en els resultats del fraccionament, es procedí a comparar els diferents materials obtinguts.

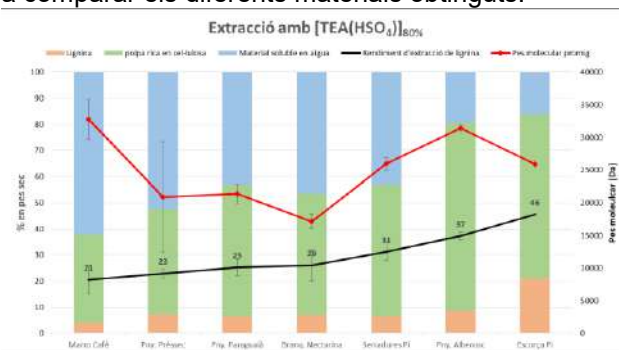


Figura 2. Resultats de les extraccions de diferents substrats amb $Et_3NH(HSO_4)$. Mitjana i intervals de confiança obtinguts a partir de dos replicats per cada mostra.

A la Figura 2 es presenta els resultats obtinguts amb un conjunt d'ells. El que indica la figura és les proporcions de compostos en cada material, el percentatge relatiu recuperat de lignina, i la massa molecular mitjana d'aquesta lignina. Hom pot veure una bona correlació entre percentatge relatiu recuperat i la quantitat de lignina present al material, de manera que a més lignina present millor tendeix a ser el percentatge de recuperació. Per altra banda no s'observa cap relació evident entre la mida

molecular de la lignina recuperada i la proporció que hi ha present en cada material.

També s'ha dut a terme un estudi preliminar amb nous dissolvents iònics que puguin tenir la capacitat de millorar o convertir-se en alternatives al $\text{Et}_3\text{NH}(\text{HSO}_4)$. Ara bé, fins ara no s'ha aconseguit millorar el procés de fraccionament respecte a l'ús de $\text{Et}_3\text{NH}(\text{HSO}_4)$.

Pel que fa a l'escalat del procés, des del DBA ja s'havia demostrat a les instal·lacions de la cooperativa de l'Albi que el procés es pot portar com a mínim fins a un volum de 100 L emprant $\text{Et}_3\text{NH}(\text{HSO}_4)$. Ara bé, la problemàtica derivada de la Covid juntament amb un accident que es va tenir amb un reactor propi de 50 L ens portaran a centrar les activitats demostratives i de divulgació en la preparació d'un vídeo on es mostra de manera general el potencial de la tecnologia desenvolupada i on s'explica potencials aplicacions de la cel·lulosa i lignines així recuperades. Hom pot trobar l'enllaç a aquest vídeo a l'apartat corresponent d'aquesta fitxa.

04. Àmbit d'aplicació

La tecnologia desenvolupada és d'aplicació a qualsevol dels àmbits on s'estigui obtenint material lignocel·lulòsic de baix valor. Així s'ha demostrat que tant es pot aplicar a explotacions agrícoles (canya de panís, poda d'arbres fruiters), com a indústries de primera transformació (diferents pinyols de fruites d'os) i empreses que tinguin aquest material com a subproducte de baix valor (serradores) o residu (llits de bestiar de granja, sansa o marró de cafè)

05. Conclusions i accions futures

Des del grup de recerca s'ha aconseguit extreure entre un 20-45 % de la lignina disponible a partir de biomassa de vaig valor obtinguda de diferents empreses i indústries de l'àmbit agroalimentari.

Igualment s'ha aconseguit recuperar amb rendiments entre un 20 i un 90 %, la fracció de cel·lulosa

Fins el moment, de tots els dissolvents iònics emprats, l'hidrogen sulfat de trietilamoni ha demostrat ser un millor dissolvent tant pels resultats assolits com per la facilitat en la seva manipulació.

Gràcies a tota aquesta tasca el centre DBA començarà aquest proper octubre a participar en un projecte Eureka amb una empresa catalana del sector de la fruita, interessada en aprofitar els seus residus de biomassa, i una de turca, interessada en preparar bioplàstics. Com a centre de recerca, col·laborarem amb l'empresa catalana en la

recuperació i fraccionament de la seva biomassa per ser emprada per l'empresa turca en la preparació de bioplàstics, que seran provats per l'empresa catalana en la confecció de la seva fruita.

Igualment, en col·laboració amb el Centre de Ciència i Tecnologia Forestal de Catalunya, estem preparant un projecte amb dues empreses d'adoberia d'Igualada interessats en aprofitar derivats d'escorça de pi en els seus processos.

Per altra banda, presentarem en el congrés BIT, a celebrar a Lleida els propers dies 29 i 30 de setembre d'enguany, el vídeo indicat anteriorment.

Finalment, pretenem preparar una llista de distribució d'aquest vídeo per ser enviat a les empreses col·laboradores i a altres empreses catalanes i ajuntaments que pensem poden tenir interès en l'aprofitament de biomassa de tipus lignocel·lulòsica.

Referències

- 1) Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2014, 39 (7), 1266–1290. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.
- 2) Moon, R.J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Rev.* 2018, 118 (2), 614–678. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00588>.
- 3) Van Osch, D. J. G. P.; Kollau, L. J. B. M.; Van Den Bruinhorst, A.; Asikainen, S.; Rocha, M. A. A.; Kroon, M. C. Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents for Lignocellulosic Biomass Fractionation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19 (4), 2636–2665. <https://doi.org/10.1039/c6cp07499e>.
- 4) Cequier, E.; Aguilera, J.; Balcells, M.; Canela-Garayoa, R. Extraction and Characterization of Lignin from Olive Pomace: A Comparison Study among Ionic Liquid, Sulfuric Acid, and Alkaline Treatments. *Biomass Convers. Biorefinery* 2019, 9 (2), 241–252. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00400-w>.
- 5) European Commission. Detailed Case Studies on the Top 20 Innovative Bio-Based Products; 2018. <https://doi.org/10.2777/85805>.
- 6) Brandt-Talbot, A.; Gschwend, F. J. V.; Fennell, P. S.; Lammens, T. M.; Tan, B.; Weale, J.; Hallett, J. P. An Economically Viable Ionic Liquid for the Fractionation of Lignocellulosic Biomass. *Green Chem.* 2017, 19 (13), 3078–3102. <https://doi.org/10.1039/c7gc00705a>.
- 7) Brzeczek-Szafran, A.; Więclawik, J.; Barteczko, N.; Szelwicka, A.; Byrne, E.; Kolanowska, A.; Swadźba Kwaśny, M.; Chrobok, A. Protic Ionic Liquids from Di- or Triamines: Even Cheaper Brønsted Acidic Catalysts. *Green Chem.* 2021, 23 (12), 4421–4429. <https://doi.org/10.1039/d1gc00515d>.

DADES DEL CENTRE DE RECERCA

NOM Centre DBA
ADREÇA Alcalre Rovira Roure 191
WEB
DADES DE CONTACTE Mercè Balcells
ALTRES mercè.balcells@udl.cat



PRESSUPOST

Pressupost total del projecte: 30.000,00 €

Contribució de la UE al pressupost: 12.900,00€

DIFUSIÓ DEL PROJECTE

Web DBA [http://www.dba.udl.cat/projects-amb-empreses/activitats-demostracio-transformacio-residus-lignocel%
c2%b7lulosics-productes-valor/](http://www.dba.udl.cat/projects-amb-empreses/activitats-demostracio-transformacio-residus-lignocel%c2%b7lulosics-productes-valor/)

Vídeo https://1drv.ms/v/s!AilzD4ApYxqriY8KK_k8pSFtwF1jew?e=OUnnqh

Amb el finançament de:



Generalitat de Catalunya
**Departament d'Agricultura,
Ramaderia, Pesca i Alimentació**



**Fons Europeu Agrícola
de Desenvolupament Rural:**
Europa inverteix en les zones rurals

Projecte finançat a través de l'operació 01.02.01 de Transferència Tecnològica del Programa de desenvolupament rural de Catalunya 2014-2022.



Fons Europeu Agrícola
de Desenvolupament Rural:
Europa inverteix en les zones rurals

P 04



Generalitat de Catalunya
**Departament d'Acció Climàtica,
Alimentació i Agenda Rural**



xarxa-i.cat
Xarxa d'innovació agroalimentària
i rural de Catalunya