



Universidad de Jaén

Facultad de Ciencias
Experimentales

Aprovechamiento de lignina obtenida en biorrefinería como adsorbente de metales

Autor: María Dolores Arroyo Montoro

Grado: Química

Fecha: 02/07/2024



CREA

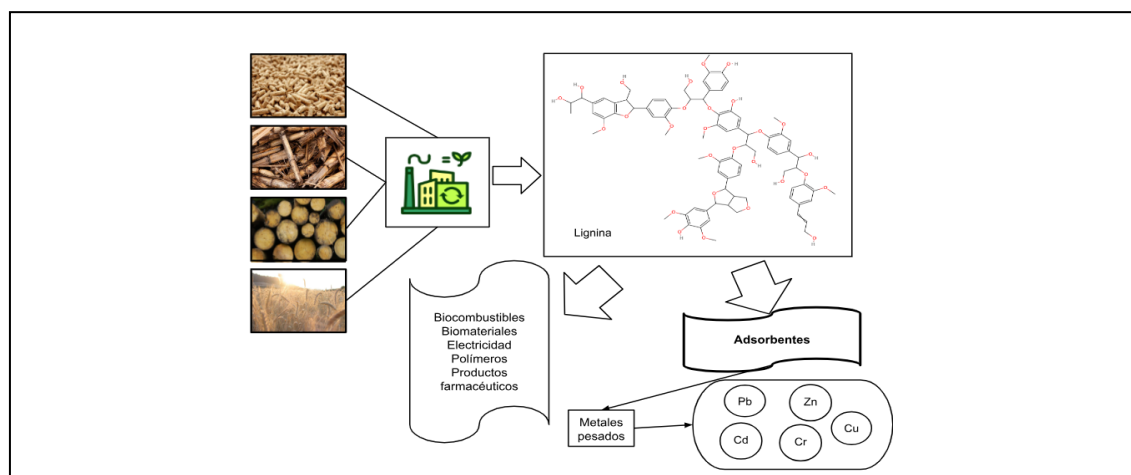


UNIVERSIDAD
DE JAÉN

Facultad de
Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Aprovechamiento de lignina obtenida en biorrefinería como adsorbente de metales



Firma del alumno (manuscrita o electrónica)

Alumno: María Dolores Arroyo Montoro

Jaén, Julio, 2024

Índice

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN DE METALES.....	1
2.1. Problemática sobre metales en agua y legislación.	1
2.2. Adsorción de metales.	3
2.3. Capacidad de adsorción y modelos cinéticos.	5
3. OBJETIVOS.	6
4. METODOLOGÍA.	7
5. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA: DEFINICIÓN, COMPONENTES Y COMPOSICIÓN.	7
5.1. Composición. Lignina.....	7
5.2. Interés de producción de adsorbentes de fuentes renovables como la lignina.	12
6. OBTENCIÓN DE LIGNINA EN EL MARCO DE BIORREFINERÍAS.	13
6.1. Pretratamiento por hidrólisis ácida.....	15
6.2. Extracción de la lignina mediante hidrólisis alcalina.....	16
6.3. Pretratamiento con organosolvente.	16
6.4. Pretratamiento mediante fraccionamiento reductor u oxidativo.	17
6.5. Lignina de hidrólisis enzimática.	17
6.6. Capacidades de adsorción de la lignina.....	18
7. OBTENCIÓN DE LIGNINA ADSORBENTE DE METALES EN EL MARCO DE BIORREFINERÍAS: CASO DE ESTUDIO.	19
7.1. Biorrefinería del orujo de uva.	19
7.2. Biorrefinería de rastrojo de maíz.	21
7.3. Biorrefinería de pellet de madera de álamo.....	23
7.3.1. Biorrefinería basada en pretratamiento sulfito-alcalino.	23
7.3.2. Biorrefinería basada de pretratamiento alcalino-oxidativo con agua caliente.....	25
8. DISCUSIÓN GLOBAL.....	27
9. CONCLUSIONES.....	30
10. BIBLIOGRAFÍA.....	30

1. RESUMEN.

La eliminación de metales pesados del agua es esencial para garantizar su seguridad y calidad. Existen varios métodos para la eliminación de metales, siendo la adsorción uno de las posibles vías de tratamiento más eficientes. Sin embargo, es importante encontrar adsorbentes de origen renovable para que el tratamiento aplicado no sea solo eficiente sino también más sostenible. El objetivo de este trabajo es revisar el aprovechamiento de la biomasa lignocelulosa, que es renovable, para obtener materiales adsorbentes de metales pesados. La biomasa lignocelulosa está compuesta de celulosa, hemicelulosa y lignina. Esta lignina, obtenida se puede emplear para la adsorción de metales pesados. Los artículos estudiados han obtenido dos tipos de lignina, lignina de pretratamiento y lignina de hidrólisis enzimática, en el marco de biorrefinerías. Se ha observado que estas ligninas se pueden modificar para mejorar su capacidad de adsorción debido, por ejemplo, a la presencia de grupos que facilitan la quelación de los iones de los metales. La obtención de ligninas adsorbentes en el marco de biorrefinerías favorecería el empleo de materias primas renovables y su aprovechamiento para promover una bioeconomía circular.

Abstract

Removing heavy metals from water is essential to ensure its safety and quality. There are several methods for metal removal, with adsorption being one of the most efficient possible treatment routes. However, it is important to find adsorbents of renewable origin, so that the treatment applied is not only efficient but also more sustainable. The objective of this work is to review the use of lignocellulose biomass, which is renewable, to obtain heavy metal adsorbent materials. Lignocellulose biomass is composed of cellulose, hemicellulose, and lignin. The lignin, obtained from this biomass can be used for the adsorption of heavy metals. The articles studied here have obtained two types of lignin, pretreatment lignin and enzymatic hydrolysis lignin within the concept of biorefinery. It has been observed that these lignins can be modified to improve their adsorption capacity due, for example, to the presence of groups that facilitate the chelation of metal ions. Obtaining adsorbent lignins within the framework of biorefineries would favor the use of renewable raw materials and their use to promote a circular bioeconomy.

2. INTRODUCCIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN DE METALES.

2.1. Problemática sobre metales en agua y legislación.

El aumento de la población mundial y la masiva industrialización producen una grave contaminación del agua y del suelo. Los contaminantes tóxicos liberados en las aguas provocan efectos perjudiciales en plantas, animales y seres humanos. Los principales contaminantes de las aguas son de origen antropogénico e incluyen productos farmacéuticos, metales y metaloides, pesticidas, colorantes, etc. Los metales más frecuentes en aguas residuales son el cobre (Cu), cadmio (Cd), zinc (Zn), cromo (Cr), arsénico (As), boro (B), cobalto (Co), titanio (Ti), estroncio (Sr), estaño (Sn), vanadio (V), níquel (Ni), molibdeno (Mo), mercurio (Hg) y plomo (Pb) y aparecen en los efluentes de la industria papelera, minera, en procesos de curtidos de cuero, etc. A pesar de que algunos de estos metales cumplen una función biológica provocan graves problemas debido a su alta toxicidad, carcinogenicidad y no degradabilidad incluso a bajas concentraciones, por lo que su eliminación de las aguas es de gran importancia (Santander et al., 2021; Ruthran et al., 2022).

Los estándares de calidad del agua establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) dictaminan que debe ser salubre y limpia. El agua no deberá contener ningún tipo de microorganismo, parásito o sustancia, en una cantidad que pueda suponer un riesgo para la salud humana (Ministerio de Sanidad, 2023), y, además, debe cumplir con unos requisitos específicos como la cantidad máxima que debe tener el agua de consumo humano, incluyendo los metales que se muestran en la Tabla 2. Esta normativa se alinea con la Ley 14/1986, de 25 de abril, que establece que las actividades y productos que puedan tener consecuencias negativas para la salud sean sometidos a un control realizado por las Administraciones públicas. De forma que las administraciones tienen como responsabilidad el control de abastecimiento de aguas y saneamiento de aguas residuales, entre otros aspectos. La Directiva 98/83/CE indica la necesidad de incorporar al derecho interno español mediante la elaboración de un nuevo texto que incluya las especificaciones científicas y técnicas actualizadas, creando así un marco legal más adecuado para las aguas de consumo humano. Para ello se establecen las medidas sanitarias y de control necesarias, como se ha comentado previamente, incluyendo el control de metales.

La Tabla 2 muestra los valores máximos de metales pesados permitidos en aguas de consumo humano según el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Tabla 2. Valores máximos permitidos de metales pesados en aguas de consumo. Fuente: Real Decreto 140/2023 de 7 de Febrero.

Metal pesado	Valor máximo permitido
Antimonio	5 µg/L
Arsénico	10 µg/L
Boro	1000 µg/L
Cadmio	5 µg/L
Cobre	2000 µg/L
Cromo	50 µg/L
Mercurio	1 µg/L
Níquel	20 µg/L
Plomo	10 µg/L
Selenio	40 µg/L

También es importante tratar las aguas residuales si estos metales pesados se disuelven en las mismas. Por ejemplo, el cobalto y el níquel en el agua suelen encontrarse en concentraciones bajas y más bajas que los valores legislados, en rangos de 0,1 a 5 µg/L y 5 a 10 µg/L, respectivamente. Sin embargo, la concentración puede ser muy superior (entre cien y mil veces mayor) en áreas con minerales o cerca de minas o fundiciones. Para reducir la toxicidad asociada con dichos metales, es deseable tratar los efluentes industriales para disminuir las concentraciones de metales pesados y metaloides tóxicos para que estén dentro de los límites permisibles antes de ser vertidos en las aguas (Duque et al., 2021).

Por ejemplo, en la Tabla 2.1 se muestran los requisitos máximos de concentración de metales de aguas residuales industriales permitidos para que el efluente vaya al alcantarillado o al sistema integral de saneamiento, que dependen de la región donde se esté localizada la misma (Díaz, 2018). En este sentido, el sistema integral de saneamiento alcantarillado, colectores, emisarios, instalaciones correctoras de contaminación o estaciones depuradoras de aguas residuales), de forma de que se protejan las instalaciones de saneamiento y los recursos (Ley 10/1993, de 26 de octubre).

Tabla 2.1. Requisitos en cuanto a concentración de metales y metaloides para el vertido de aguas residuales industriales al alcantarillado o al sistema integral de saneamiento dependiendo de la región. Adaptada de: Díaz (2018).

Metal	Concentración
Antimonio	1 – 2 mg/L
Arsénico	1 – 2 mg/L
Boro	3 mg/L
Cadmio	0,1- 0,5 mg/L
Cobre	1 – 5 mg/L
Cromo	0,5 - 5 mg/L
Mercurio	0,01 – 0,1 mg/L
Níquel	2 – 10 mg/L
Plomo	1 – 2 mg/L
Selenio	0,5 – 1 mg/L

2.2. Adsorción de metales.

Para evitar la contaminación de las aguas, los metales deben eliminarse antes de verterse al medio ambiente (Ge & Li, 2018). Hoy en día se pueden emplear varios métodos para eliminar los metales como: precipitación química, intercambio iónico, método electroquímico, coagulación, floculación, ultrafiltración, electrodiálisis, fotocátalisis y adsorción (Santander et al., 2021). Para el tratamiento de aguas residuales, los métodos más comunes serían la precipitación química, el intercambio iónico y la adsorción (Duque et al., 2021). A pesar de su eficiencia, estas técnicas presentan algunas desventajas como la complejidad y elevado coste de sus operaciones y el alto consumo de energía. En particular, la precipitación química es ineficaz si la concentración de los metales es muy baja y genera mucha cantidad de lodos los cuales liberan humos tóxicos. El intercambio iónico no se puede utilizar a

gran escala por la gran cantidad de productos químicos necesarios, el método electroquímico requiere un gran capital y supone un coste energético muy elevado y los procesos de coagulación y floculación necesitan combinarse con otras técnicas ya que por sí solas no podrían eliminar los metales (Ge & Li, 2018). El método que se considera más eficiente es la adsorción ya que presenta una alta eficiencia de eliminación, facilidad de operación y disponibilidad de diversos adsorbentes (Ge & Li, 2018; Rajendran et al., 2022; Santander et al., 2021).

La **adsorción** se puede definir como el uso de materiales porosos para eliminar uno o más contaminantes de las aguas residuales (Zhang et al., 2023). Se trata de un fenómeno superficial que está influenciado por la naturaleza microestructural tanto del adsorbente como del adsorbato (Ruthran et al., 2022). Los adsorbentes más empleados para la eliminación de iones metálicos en las aguas residuales son el carbón activado, gel de sílice, minerales arcillosos, entre otros (Santander et al., 2021).

El proceso de adsorción se puede dividir en adsorción física y adsorción química dependiendo de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato (Fig. 2). La adsorción física se produce mediante atracción electrostática o interacciones π - π por las cargas y enlaces de hidrógeno en el adsorbente, y en la adsorción química los grupos funcionales del adsorbente quelan los iones de metales pesados presentes en aguas residuales logrando su eliminación. La atracción electrostática se produce cuando los adsorbatos y los adsorbentes tienen cargas superficiales opuestas. Las interacciones π - π son una forma de disposición espacial de compuestos aromáticos donde las interacciones entre anillos aromáticos son débiles (Zhang et al., 2023).

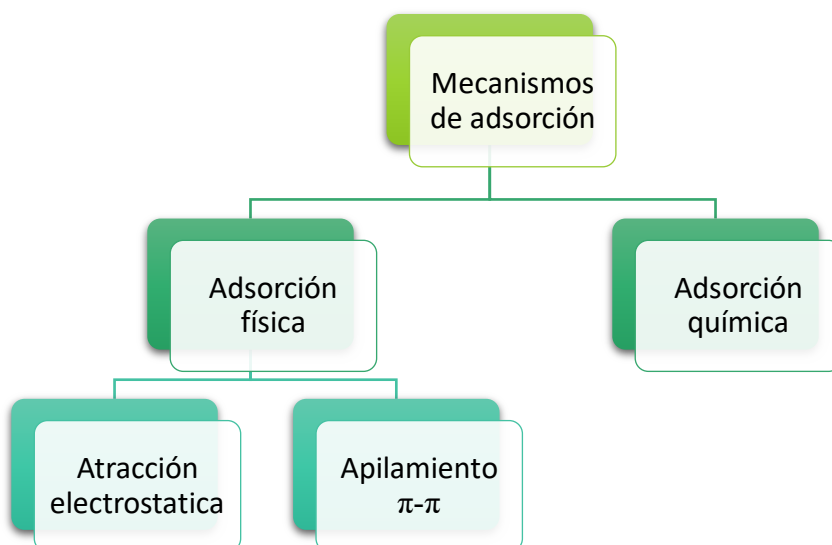


Figura 2. Interacciones entre los metales y los materiales a base de lignina.

2.3. Capacidad de adsorción y modelos cinéticos.

Para definir las propiedades de un material adsorbente, se describe la **capacidad de adsorción** (mg/g adsorbente) como la facilidad con la que el adsorbente va a captar el contaminante y va a depender de la porosidad del adsorbente, entre otros factores (Delgado, 2021).

Se determina del siguiente modo:

$$Q_e \text{ (mg/g)} = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

Donde Q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio dada en mg/g. C_0 y C_e son las concentraciones iniciales y en el equilibrio, respectivamente, medidas en mg/L. V es el volumen de disolución medido en L y m es la masa de adsorbente (Delgado, 2021). El porcentaje de eliminación de iones metálicos se evalúa de acuerdo a la ecuación 2 (Song et al., 2019).

$$\% \text{ eliminación} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) * 100 \quad (2)$$

La capacidad de adsorción depende de la temperatura y el pH y también está influenciada por el tiempo por lo que será necesario conocer su rapidez para diseñar y evaluar los adsorbentes. Para ello se utilizan los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Delgado, 2021).

- Una cinética de pseudo primer orden tiene la siguiente expresión:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \quad (3)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio y q_t en el tiempo. k_1 es la constante de reacción de pseudoprimer orden y t es el tiempo (Song et al., 2019).

- Cinética de pseudo segundo orden tiene la siguiente expresión (Song et al., 2019):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 * k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Donde q_e y q_t son las cantidades de iones plomo absorbidos en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente. k_2 es la constante de reacción de pseudo segundo orden. El estudio cinético de la adsorción frente al tiempo se representa mediante una isoterma a una temperatura concreta. Los estudios sobre adsorción emplean diversos modelos de isoterma de adsorción para ajustar los datos experimentales de adsorción de metales pesados en lignina y materiales a base de lignina. Estas isotermas son: isoterma de Langmuir, Freundlich y modelo de Temkin (Ruthran et al., 2022).

- Isoterma de Langmuir $Q_e = \frac{Q_m * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (5)$

- Isoterma de Freundlich $Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$

- Modelo de Temkin $Q_e = \frac{RT}{b_T} * \ln (A_T * C_e) \quad (7)$

Donde Q_e y Q_m son la capacidad de adsorción en equilibrio y la capacidad máxima de adsorción, respectivamente. C_e es la concentración de iones metálicos en equilibrio. K_F , b_T , A_T , b y $1/n$ son las constantes de adsorción. T representa la temperatura en Kelvin (K) y R es la constante universal de los gases (Ruthran et al., 2022).

3. OBJETIVOS.

El **objetivo general** del presente TFG fue revisar el aprovechamiento de biomasa agroindustrial para la obtención de lignina con propiedades adsorbentes en el marco de biorrefinerías para su aplicación en el tratamiento de aguas. Para lograr este objetivo, los objetivos específicos fueron:

- Definir la problemática sobre metales en aguas y su marco regulatorio.
- Describir conceptos clave para abordar el objetivo general: biomasa, biorrefinerías, pretratamiento y lignina.

- Revisar y discutir estudios recientes sobre la obtención de lignina adsorbente de metales a partir de biomasa lignocelulósica en biorrefinerías.

4. METODOLOGÍA.

Se llevó a cabo una primera revisión sobre las biomásas lignocelulósicas y composición, la lignina y sus aplicaciones y vías de obtención de lignina a través de artículos de revisión actuales buscados en las bases de datos Google Scholar (<https://scholar.google.es/>) y/o Scopus (<https://www.scopus.com/>).

Para abordar la revisión de la obtención de ligninas adsorbentes en el marco de biorrefinerías, se empleó la base de datos Scopus, que permitió la busca de datos bibliográfica de resúmenes y citas de artículos de revistas científicas revisadas por pares. Para la búsqueda de artículos, se utilizaron como palabras clave: “lignin” “and” “adsorption” “and” “metal” “and” “biorefinery”. La búsqueda también se limitó buscando artículos desde 2018 hasta 2024. Tras estas limitaciones se obtuvieron trece artículos, los cuales se leyeron y se seleccionaron cuatro de ellos. Estos cuatro artículos eran estudios donde se obtenían ligninas en el marco de biorrefinerías y evaluaban su capacidad de adsorción de metales. El apartado 7 se detalla esta información y su discusión se profundiza en el apartado 8.

5. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA: DEFINICIÓN, COMPONENTES Y COMPOSICIÓN.

5.1. Composición. Lignina.

La **biomasa lignocelulosa** constituye la estructura principal de las paredes celulares de las plantas y se produce a una escala global de aproximadamente 1.300 millones de toneladas al año. Se trata de una matriz compleja compuesta principalmente de tres tipos de polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina y pequeñas fracciones de proteína, lípidos, grupos acetilo, compuestos fenólicos y cenizas inorgánicas, entre otros compuestos, que están conectados entre sí (Ashokkumar et al., 2022). Las concentraciones de estos componentes poliméricos en las estructuras de las paredes celulares de las materias primas varían en función del tipo de materia prima, el entorno de crecimiento, el momento de la cosecha, las prácticas de cosecha y recolección, etc. (Mankar et al., 2021). Dadas estas características, la biomasa lignocelulosa se considera una materia prima renovable y económica que contiene fracciones con alto contenido de azúcar susceptibles de procesamiento para la producción de

biocombustibles de segunda generación (Ashokkumar et al., 2022) y de lignina para otros aprovechamientos como adsorción (Wang et al., 2019). En el caso de la biomasa lignocelulósica, generalmente, cerca del 90% de la materia seca presente en la biomasa está compuesta por celulosa (35-55% en peso), hemicelulosa (20-40 % en peso) y lignina (10-25 % en peso) (Okolie et al., 2021). La próxima figura (Fig. 5) muestra los principales componentes de la biomasa lignocelulósica y su estructura química básica.

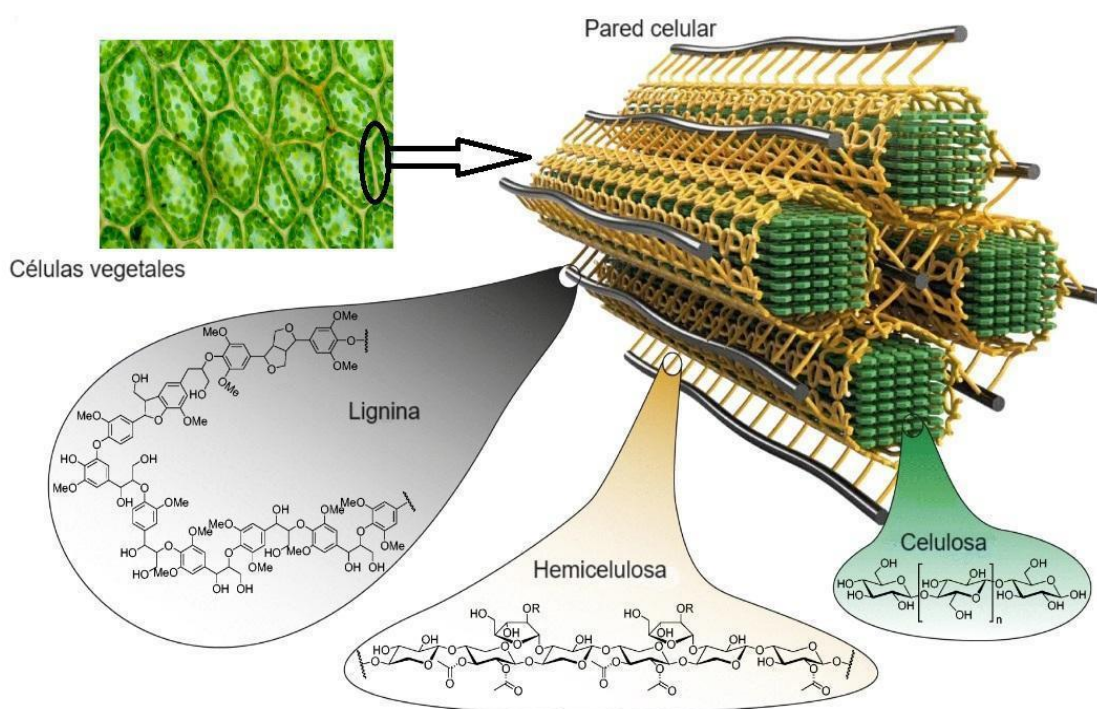


Figura 5. Composición de la biomasa lignocelulósica. Fuente: adaptación de Brethauer et al. (2020).

La celulosa es el recurso renovable más abundante en la naturaleza que determina la estructura de la pared de las células vegetales. Se trata de un polímero de glucosa formado por un gran número de subunidades de glucosa que se unen entre sí mediante enlaces glicosídicos (β -(1,4)-glucosídicos) (Okolie et al., 2021).

La hemicelulosa es el segundo polímero más abundante en la naturaleza, está estrechamente asociada a la celulosa y desempeña una función muy importante en la regulación del crecimiento y desarrollo de la planta. La hemicelulosa es un polímero heterogéneo constituido por diferentes unidades de monosacáridos: pentosas (xilosa y arabinosa) y hexosas (manosa y galactosa) (Okolie et al., 2021). A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa tiene un bajo grado de polimerización, baja cristalinidad y en

general son amorfas lo que hace que sean solubles en medios acuosos ácidos (Okolie et al., 2021; Ashokkumar et al., 2022).

La **lignina** es un biopolímero amorfo de elevado peso molecular que posee unidades fenólicas y diferentes grupos funcionales, como grupos carboxilo, en su estructura macromolecular capaces de interactuar con iones metálicos (Santander et al., 2021). Se puede definir más específicamente como un polímero de unidades monoméricas de fenilpropanoides, que se unen de manera aleatoria y no lineal mediante enlaces carbono-carbono, éter y éster. Por tanto, la lignina se sintetiza a partir de la polimerización de tres monómeros: alcohol *p*-cumarílico (o unidad *p*-hidroxifenilo, H), coniferílico (o unidad guaiacilo, G) y sinapílico (o unidad de siringilo, S) (Santander et al., 2021). En la siguiente figura (Fig. 5.1) se muestran las estructuras de los tres alcoholes que componen la lignina. Este polímero proporciona rigidez y resistencia a las plantas debido a su estructura molecular y al entrecruzamiento de moléculas de lignina con polímeros de celulosa y hemicelulosa (Okolie et al., 2021; Supanchaiyamat et al., 2019).

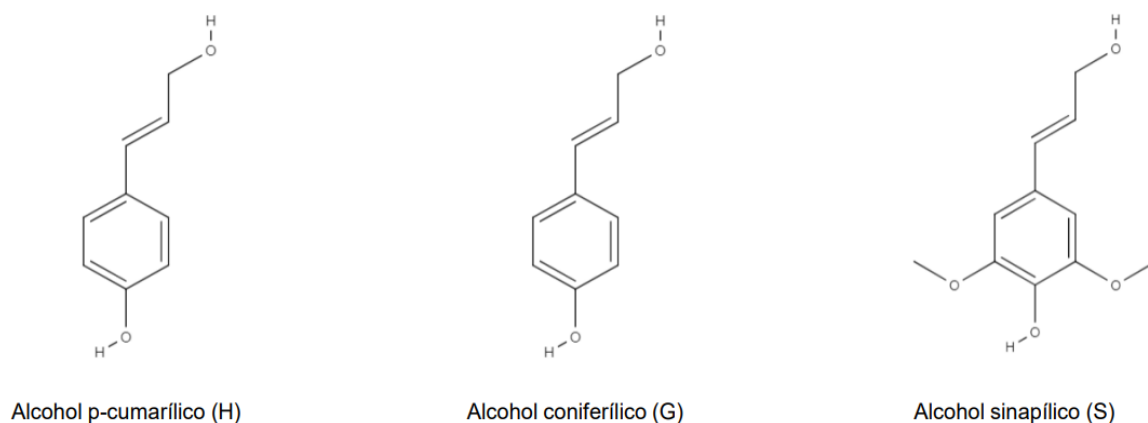


Figura 5.1. Estructura de los alcoholes presentes en la lignina.

La lignina de madera blanda (como la del pino) se compone principalmente de unidades de alcohol coniferílico, mientras que la de madera dura (como la del roble) contiene predominantemente unidades de alcohol sinapílico, y la de biomasa no leñosa es una mezcla de unidades de *p*-cumarilo, coniferilo y sinapo (Ashokkumar et al., 2022). Esto conduce a diferencias estructurales en cuanto a ramificación, donde la lignina de la madera blanda es más ramificada y la madera dura es menos ramificada debido al impedimento estérico provocado por los grupos metoxilo del alcohol sinapílico (Supanchaiyamat et al., 2019).

La resistencia que otorga la lignina a la pared celular, así como sus propiedades como agente fortalecedor hidrofóbico, la hace resistente a la hidrólisis y contribuye a la recalcitrancia de la biomasa lignocelulosa. Los enlaces éter β -O-4, que constituyen, aproximadamente, la mitad de todos los enlaces en la lignina, son críticos en su conversión (Supanchaiyamat et al., 2019). Además, esta funciona como un adhesivo celular, llenando los espacios entre las fibrillas de celulosa y hemicelulosa, lo que dificulta su eliminación completa u obtención. En resumen, la lignina desempeña un papel fundamental en la estructura y resistencia de las paredes celulares vegetales, influyendo en los procesos de conversión de la biomasa en productos biobasados (Ashokkumar et al., 2022).

De entre la biomasa lignocelulósica, se conoce como una biomasa lignocelulosa agroindustrial al residuo sólido o semisólido que resulta de un proceso agroindustrial y que no tiene un valor económico para aquel que lo genera, pero si puede ser valioso para otro sector que lo pueda transformar y/o incorporar a su proceso productivo (Carvajal-Flórez et al., 2020). La agroindustria sería el conjunto de industrias relacionadas con la agricultura (<https://dle.rae.es/agroindustria>), por lo que la biomasa agroindustrial engloba residuos agrícolas o aquellos derivados de la industria que procesa el producto agrícola. Los principales ejemplos de lignina obtenida en el marco de biorrefinerías derivan de este tipo de biomasa, que será el objeto de este Trabajo Fin de Grado. En cuanto al contenido de lignina de diferentes residuos agroindustriales y otros residuos y maderas se muestra en Tabla 5 junto con el contenido de los otros dos principales polímeros de la biomasa (celulosa y hemicelulosa) (Jamkar et al., 2023; Luzardo Gorozabel et al., 2022; Mankar et al., 2021; Okolie et al., 2021; Ruthran et al., 2022). El contenido de cada polímero varía entre los tipos de residuos e incluso en el mismo existe variabilidad. En algunos de estos ejemplos de residuos agroindustriales la lignina puede alcanzar porcentajes en torno al 25-30% (p/p), como en los residuos de coco y de café, los tallos de maíz, cáscara de avellana, etc., por lo que es importante su aprovechamiento.

Tabla 5. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de diferentes biomásas realizada a partir de datos de varios estudios (Okolie et al., 2021; Luzardo Gorozabel et al., 2022; Ruthran et al., 2022; Jamkar et al., 2023; Mankar et al., 2021).

Tipo de biomasa	Celulosa (%, peso)	Hemicelulosa (%, peso)	Lignina (%, peso)
Bagazo de caña	42,0	25,0	20,0
Cáscara de arroz	28,7 - 35,6	11,9 - 29,3	15,4 - 20,0
Mazorca de maíz	32,3 - 45,6	39,8	6,7 - 13,9
Paja de arroz	32,1 - 31,1	22,3 - 24,0	13,3 - 18,0
Paja de maíz	42,6	21,3	8,2
Pasto	25,0 - 40,0	35,0 - 50,0	10,0 - 30,0
Residuos de banano	13,0 - 13,2	14,8 - 15,0	14,0
Residuos de coco	20,0 - 48,0	35,0 - 60,0	15,0 - 28,0
Paja de trigo	39,1	24,1	16,3
Aserrín	40,0	10,0	30,0
Piel de naranja	35,0 - 50,0	12,0 - 25,0	20,0 - 25,0
Cáscara de café	19,1	30,3	33,4
Salvado de trigo	6,5 - 9,9	20,8 - 33,0	2,2 - 9,0
Cáscara de plátano	23,0	23,0	29,9
Cáscara de coco	19,9	68,7	30,1
Estiércol de vaca	1,6 - 23,5	1,4 - 12,8	2,7 - 13,9
Bambú	41,8	18,0	29,3
Tallos de maíz	50,0	20,0	30,0
Madera de haya	44,2	33,5	21,8
Madera de abeto	43,0	29,4	27,6
Cáscara de avellana	25,2	28,2	42,1
Rastrojos de maíz	38,4	22,9	20,1
Jacinto de agua	24,5	34,1	8,6

5.2. Interés de producción de adsorbentes de fuentes renovables como la lignina.

En la actualidad, existe un creciente interés en la implementación de la "**bioeconomía circular**" (Garlapati et al., 2020). La bioeconomía es una alternativa para la producción, utilización inteligente y conservación de recursos biológicos renovables, así como la conversión de estos en productos de valor agregado (Díaz Prada, 2023). En contraste con la economía lineal, donde los recursos se utilizan y desechan, la economía circular busca maximizar el uso de los recursos a lo largo de su ciclo de vida y prioriza la recuperación y regeneración de materiales y recursos al final de dicho ciclo (Garlapati et al., 2020).

El concepto de bioeconomía circular basada en la biomasa y lignina es especialmente prometedor, ya que va más allá de la generación de energía y electricidad para abarcar la producción de productos farmacéuticos como biosensores, biopolímeros biocombustibles, adsorbentes, nanocompuestos, hidrogeles, entre otros (Garlapati et al., 2020). La siguiente figura (Fig. 5.2) muestra ejemplos de aplicaciones de la lignina obtenida a partir de residuos lignocelulósicos de acuerdo al estudio de Garlapati et al. (2020).

Entre estas aplicaciones de la lignina, hay un creciente interés para su empleo en la adsorción de metales pesados de aguas debido a su bajo coste, biodegradabilidad y abundancia y alta selectividad (Supanchaiyamat et al., 2019). La afinidad de la lignina por los diferentes metales pesados va a depender de la fuente de obtención de la lignina, el proceso de obtención y el peso molecular del metal (Sadeghifar & Ragauskas, 2022). La adsorción por parte de la lignina se debe a los grupos oxigenados abundantes en su estructura química, como el carboxilo e hidroxilo fenólico y la lactona, funcionan como sitios de adsorción para la captura de metales pesados presentes en las aguas mediante quelación (Ruthran et al., 2022). De este modo, el uso de lignina en el tratamiento de aguas supone un enfoque económico y eficiente para la adsorción de metales (Santander et al., 2021), especialmente, si se obtiene de biomasa lignocelulósica residual que no tiene valor industrial y que requiere un proceso de valorización de acuerdo a los principios de bioeconomía circular.

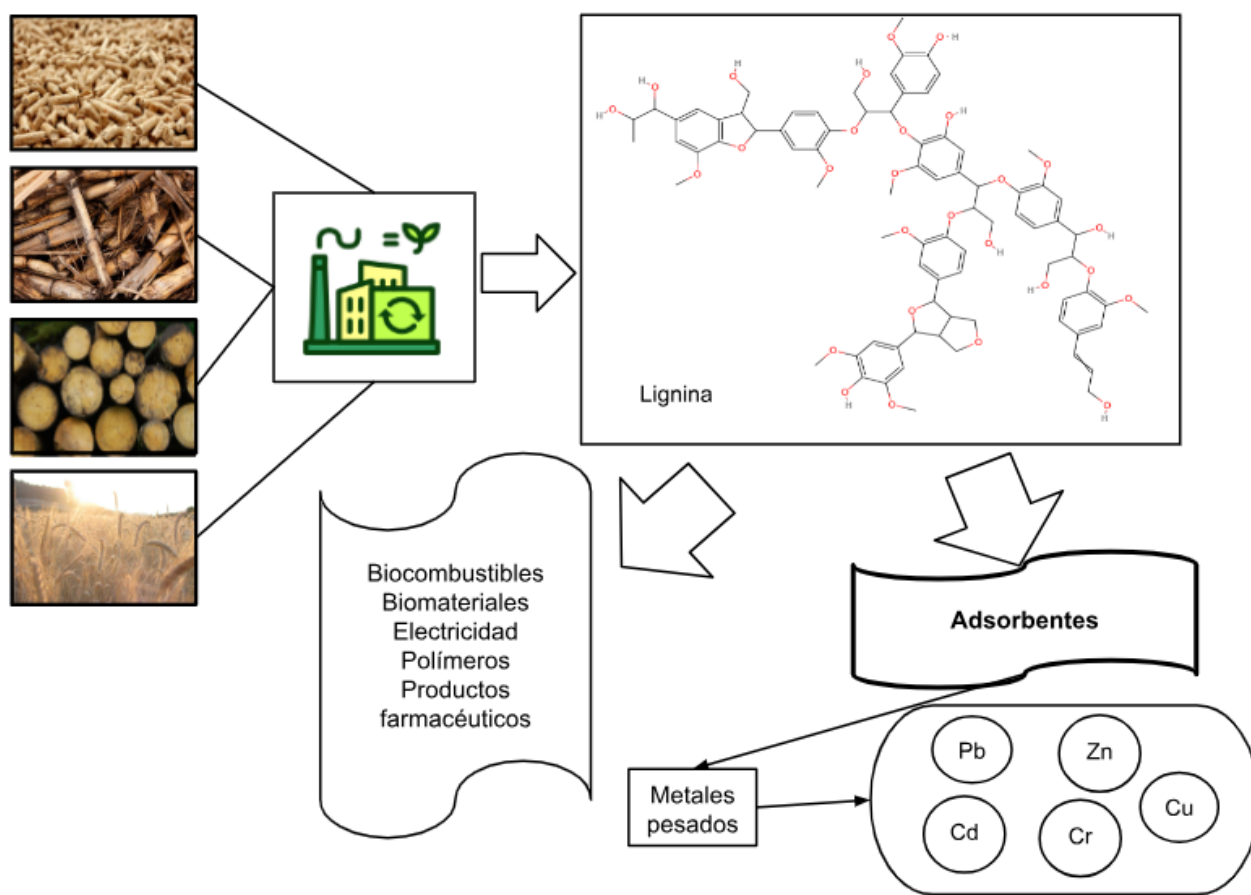


Figura 5.2. Obtención de productos de alto valor añadido a partir de lignina de biomasa mediante biorrefinería.

6. OBTENCIÓN DE LIGNINA EN EL MARCO DE BIORREFINERÍAS.

La obtención de lignina de materias primas renovables como biomásas lignocelulósicas, puede llevarse a cabo e integrar en biorrefinerías multiproceso. La biorrefinería utiliza la biomasa como fuente renovable para la producción de energía, productos químicos y biocombustibles, con el objetivo de reducir la dependencia de los recursos fósiles. Esto implica el aprovechamiento eficiente de todos los componentes de la biomasa lignocelulósica reduciendo el agotamiento de los combustibles fósiles y la contaminación ambiental (Wang et al., 2019). Si se emplea biomasa lignocelulósica, se habla de biorrefinerías de segunda generación y, de entre la biomasa lignocelulósica, se podrían emplear residuos agroindustriales para la obtención de lignina con propiedades adsorbentes, así como otros bioproductos y productos energéticos como biocombustibles a partir de los otros componentes de la biomasa. Entre las ventajas de las biorrefinerías de segunda generación destaca que

ayudaría a mitigar la preocupación sobre la competencia entre cultivos destinados a la alimentación, en los que se basa las biorrefinerías de primera generación, donde actualmente, se producen biocombustibles como el bioetanol (Luzardo Gorozabel et al., 2022). Por ese motivo el desarrollo de biorrefinerías es un instrumento clave para el desarrollo de un modelo de bioeconomía circular, especialmente en las zonas rurales donde se encuentran los residuos agroindustriales.

En este **Trabajo de Fin de Grado** se abordará principalmente las biorrefinerías de segunda generación basadas en el empleo de biomasa lignocelulósica, principalmente de residuos agroindustriales, y a su vez se emplean una **conversión bioquímica** por hidrólisis enzimática y fermentación para convertir la celulosa en azúcares fermentables y posteriormente, estos en compuestos químicos de alto valor añadido como bioetanol, ácido levulínico, ácido láctico, bioplásticos, etc. (Song et al., 2019).

La biorrefinería requiere la utilización eficiente de todos los componentes de la biomasa lignocelulosa y dado que estos componentes tienen diferencias significativas en propiedades físicas y químicas, se requiere un proceso de aislamiento/separación antes de su conversión selectiva. Esta separación se logra mediante un pretratamiento (Wang et al., 2019). El **pretratamiento** es un paso fundamental en el proceso de conversión de biomasa a biocombustible. Este proceso requiere modificar la estructura y composición química de la biomasa lignocelulósica para descomponerla en componentes más simples, solubilizar la lignina, conservar la hemicelulosa y reducir la cristalinidad de la celulosa. De esta manera, los ácidos o enzimas pueden acceder e hidrolizar la celulosa en monómeros más fácilmente. Estos pretratamientos aumentan el área de superficie y la porosidad de la biomasa, facilitando su conversión eficiente (Luzardo Gorozabel et al., 2022).

Se han desarrollado diferentes tecnologías de pretratamiento de biomasa que se emplean para lograr el fraccionamiento de la biomasa y la solubilización de la lignina que puede servir para formular adsorbentes a base de lignina para la eliminación de iones de metales pesados (Ge & Li, 2018). Las diferencias en estos métodos pueden dar lugar a diferentes resultados en términos de eficiencia de deslignificación, pureza de la lignina y estructura de la misma (Wang et al., 2019). Esta lignina se puede denominar como **lignina de pretratamiento** (algunos ejemplos se describen en los siguientes apartados) ya que procede del líquido de pretratamiento (también llamado licor de pretratamiento). Por otra parte, se puede obtener sólidos ricos en lignina que derivan del proceso de hidrólisis enzimática (**lignina de hidrólisis enzimática**) del

sólido de pretratamiento cuando se separa el hidrolizado azucarado de dicho sólido. En la siguiente figura (Fig. 6) se muestra un diagrama sobre la obtención de adsorbentes de lignina en el marco de biorrefinería, mostrando los dos tipos principales de lignina que se pueden obtener.

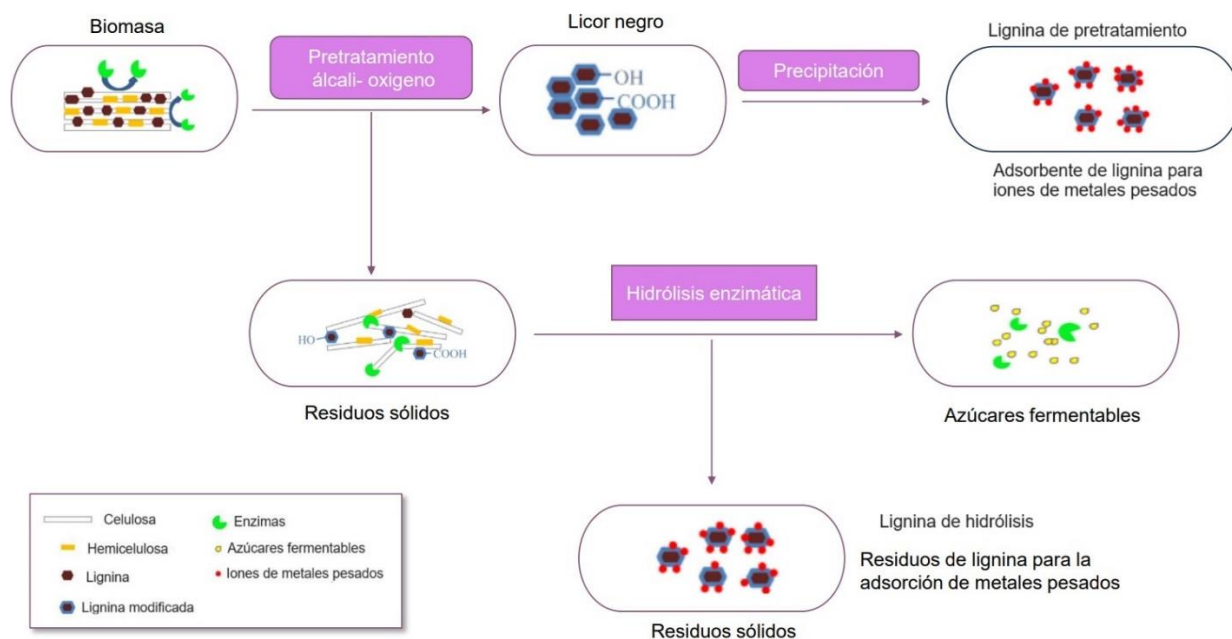


Figura 6. Diagrama mostrando la obtención de diferentes tipos de lignina para obtener adsorbentes bajo el concepto de biorrefinería. Fuente: adaptada de Song et al. (2019).

6.1. Pretratamiento por hidrólisis ácida.

El método de hidrólisis ácida incluye procesos de hidrólisis ácida diluida (0–5% en peso) de ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) o ácido fosfórico (H₃PO₄) a temperaturas entre 120 °C y 240 °C). También, se incluyen pretratamientos de hidrólisis ácida concentrada con HCl concentrado, H₂SO₄ o ácido fluorhídrico (HF) (18 °C–25 °C) (Wang et al., 2019). Generalmente, estos ácidos son de bajo coste y presentan una excelente capacidad para cambiar la cristalinidad de la celulosa y debilitar los enlaces de hidrógeno entre las unidades de celulosa y glucosa, reduciendo así la recalcitrancia de la biomasa lignocelulósica (Banu Jamaldheen et al., 2022). Durante este proceso, pequeñas cantidades de lignina pueden eliminarse en forma de fragmentos solubles que suelen ser altamente reactivos en las condiciones de hidrólisis, lo que conduce a reacciones de condensación no deseadas (Wang et al., 2019).

El pretratamiento con ácido solo es selectivo para la lignina soluble en ácido y las porciones de hemicelulosa de la biomasa (Banu Jamaldheen et al., 2022).

Las desventajas que presenta este pretratamiento son que son ácidos corrosivos y causa severas reacciones de degradación y polimerización de la lignina (Wang et al., 2019). También, es difícil eliminar el ácido del hidrolizado obtenido después del pretratamiento y se puede generar una gran cantidad de residuos (Banu Jamaldheen et al., 2022).

6.2. Extracción de la lignina mediante hidrólisis alcalina.

Es el método más común empleado para separar la lignina del resto de componentes de la biomasa lignocelulósica. Este tipo de extracción permite la solubilización de la lignina y la hemicelulosa, provocando un incremento del área superficial, despolimerización y disminución de la cristalinidad. Además, este proceso de deslignificación minimiza la pérdida de carbohidratos y produce una fracción sólida enriquecida en celulosa, con una generación mínima de compuestos de degradación de azúcares (Meza, 2018).

Los principales agentes alcalinos empleados son: hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, hidróxido de amonio (NH_4OH) y carbonato de sodio (Na_2CO_3) y amoníaco. Debido a las condiciones de pH alto, la alta dosis del agente de pretratamiento y las altas temperaturas (150-180 °C) se produce una descomposición parcial de los enlaces éter, generando oligómeros, dímeros fenólicos y monómeros de lignina (Wang et al., 2019; Ge & Li, 2018).

6.3. Pretratamiento con organosolvente.

En este tipo de pretratamiento se utilizan normalmente disolventes orgánicos (metanol, etanol y acetona) y catalizadores ácidos orgánicos o inorgánicos como HCl y H_2SO_4 y bases como NaOH, amoníaco (NH_3), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, etc. Se trata de un método ecológico ya que no requiere ni temperaturas y ni presiones excesivamente altas como los métodos alcalinos y ácidos. Este pretratamiento da como resultado un licor de pretratamiento rico en azúcares hemicelulósicos y una fracción sólida de lignina de alta calidad (también llamada lignina organosolv). Este tipo de lignina presenta una solubilidad limitada en agua lo que le confiere un gran potencial para la adsorción de contaminantes en agua (Ge & Li, 2018).

6.4. Pretratamiento mediante fraccionamiento reductor u oxidativo.

El pretratamiento oxidativo permite descomponer y solubilizar la lignina y hemicelulosas debido a la rotura de los enlaces que componen la biomasa aumentando, así la accesibilidad a la celulosa de las enzimas (Meza, 2018).

Los productos de lignina obtenidos de estos procesos son diversos y complicados en su estructura, incluyendo oligómeros de lignina junto con componentes de alto peso molecular, aceite de lignina altamente despolimerizado y desoxigenado, y/o ácidos derivados de la lignina (Wang et al., 2019).

El fraccionamiento de biomasa por solvólisis implica el uso de solventes orgánicos o sus mezclas con agua para tratar la biomasa. En medios orgánicos la eficiencia de extracción de lignina es alta. La estructura de la lignina obtenida del fraccionamiento por solvólisis varía dependiendo del tipo de medio orgánico utilizado, del catalizador y de la severidad del pretratamiento (Wang et al., 2019).

6.5. Lignina de hidrólisis enzimática.

La obtención de lignina tras la hidrólisis enzimática de biomasa implica el uso de celulasas y hemicelulasas para degradar los polisacáridos presentes en la biomasa en oligo/monosacáridos solubles, al mismo tiempo que genera residuos sólidos enriquecidos en lignina. Este tipo de hidrólisis es considerado un proceso eficaz debido a la especificidad de la enzima hacia el sustrato, a las bajas temperaturas de trabajo (entre 40 y 45 °C), el pH aplicado es cercano al neutro, la presión es cercana a las condiciones ambientales y hay una mínima formación de compuestos inhibidores. Sin embargo, debido a la estructura rígida y recalcitrante de gran parte de la biomasa lignocelulósica, la hidrólisis enzimática puede ser lenta y requiere, como se ha descrito previamente, un pretratamiento para alcanzar altos rendimientos de azúcar (Wang et al., 2019).

Para mejorar la pureza de la lignina, es necesario realizar una etapa de purificación con el fin de eliminar los residuos de carbohidratos, proteínas y/o cenizas del residuo sólido enriquecido con lignina. Se espera que la lignina producida a partir de la hidrólisis enzimática juegue un papel crucial en futuros estudios de valorización de la lignina. La principal desventaja de este proceso es el alto coste de las enzimas hidrolíticas (Wang et al., 2019).

6.6. Capacidades de adsorción de la lignina.

En la siguiente tabla (Tabla 6) se muestra la capacidad de adsorción de las distintas ligninas para metales pesados en agua. Principalmente, son ligninas obtenidas por el pretratamiento alcalino y presentan capacidades de adsorción con gran variabilidad, incluso para el mismo metal.

Tabla 6. Capacidades de adsorción de la lignina para metales pesados. Fuente: (Ge & Li, 2018).

Adsorbente	Metal pesado adsorbido	Capacidad de adsorción (mg/g)
Lignina alcalina (baja en azufre)	Cr (VI)	31,60
Lignina alcalina (madera)	Pb (II)	9,00
	Cd (II)	7,50
Lignina alcalina (paja de trigo)	Cu (II)	26,00
Lignina alcalina (madera)	Cr (III)	17,97
Lignina alcalina	Zn (II)	0,073
	Pb (II)	1,58
Lignina organosolv (etanol)	Cu (II)	1,68
Lignina organosolv (madera blanda)	Cu (II)	1,38
	Cd (II)	0,92
Lignina organosolv (madera dura)	Cu (II)	2,56
	Cd (II)	2,06
Lignina hidrólisis (paja de trigo)	Cu (II)	4,00

7. OBTENCIÓN DE LIGNINA ADSORBENTE DE METALES EN EL MARCO DE BIORREFINERÍAS: CASO DE ESTUDIO.

Finalmente, se llevó a cabo una búsqueda en Scopus de los últimos 6 años centrada en la obtención de lignina con propiedades adsorbentes en el marco de biorrefinerías, es decir, que en el proceso de biorrefinería se obtenga tango lignina como otros bioproductos. De los cuatro estudios, dos eran sobre biomasas agroindustriales y otros dos sobre madera de álamo.

7.1. Biorrefinería del orujo de uva.

El orujo de uva es el subproducto del prensado de uvas durante la producción de vino blanco o después de la fermentación en el caso del vino tinto, y está compuesto principalmente por la piel, pulpa residual, semillas y tallos (López-Astorga et al., 2023). Este subproducto es rico en carbohidratos estructurales, lignina y otros componentes como aceite y polifenoles (Jin et al., 2018).

En el estudio realizado por Jin y col. (2020), se llevó a cabo un diseño de biorrefinería para aprovechar esta biomasa y obtener biocarbón derivado de lignina para la adsorción de plomo. Para ello, se llevó a cabo en un proceso de biorrefinería donde también se obtenía aceite (extracción presurizada con hexano), extractos fenólicos (extracción presurizada con agua y etanol) y biocombustible a partir de los carbohidratos estructurales (por hidrólisis enzimática y fermentación anaeróbica) (Fig. 7).

El pretratamiento que se empleó fue un pretratamiento alcalino donde se utilizó 2% NaOH a 121 °C durante 60 min al sólido de extracción (obtenido tras las dos primeras etapas de extracción) de acuerdo a un estudio previo de los autores (Jin et al., 2018) (Fig. 7) (Tabla 7). Estas condiciones permitían obtener un rendimiento de glucosa del 75% tras la hidrólisis enzimática y una deslignificación del 50%, aproximadamente (es decir, la lignina se solubilizó en torno a un 50% del contenido original de lignina).

En el estudio, se obtuvieron dos ligninas, una purificada del líquido de pretratamiento mediante precipitación ácida, y la otra derivada del sólido residual de la hidrólisis enzimática. Estas ligninas se pirolizaron para modificar sus propiedades como el área superficial y porosidad. Es decir, se aplicó un tratamiento termoquímico a 700 °C en ausencia de oxígeno. Se puede observar que la lignina de hidrólisis pirolizada tuvo una mayor capacidad debido a que su área de superficie (485,0 m²/g) fue superior a

la lignina de pretratamiento pirolizada (2,3 m²/g) y la biomasa original pirolizada (4,1 m²/g).

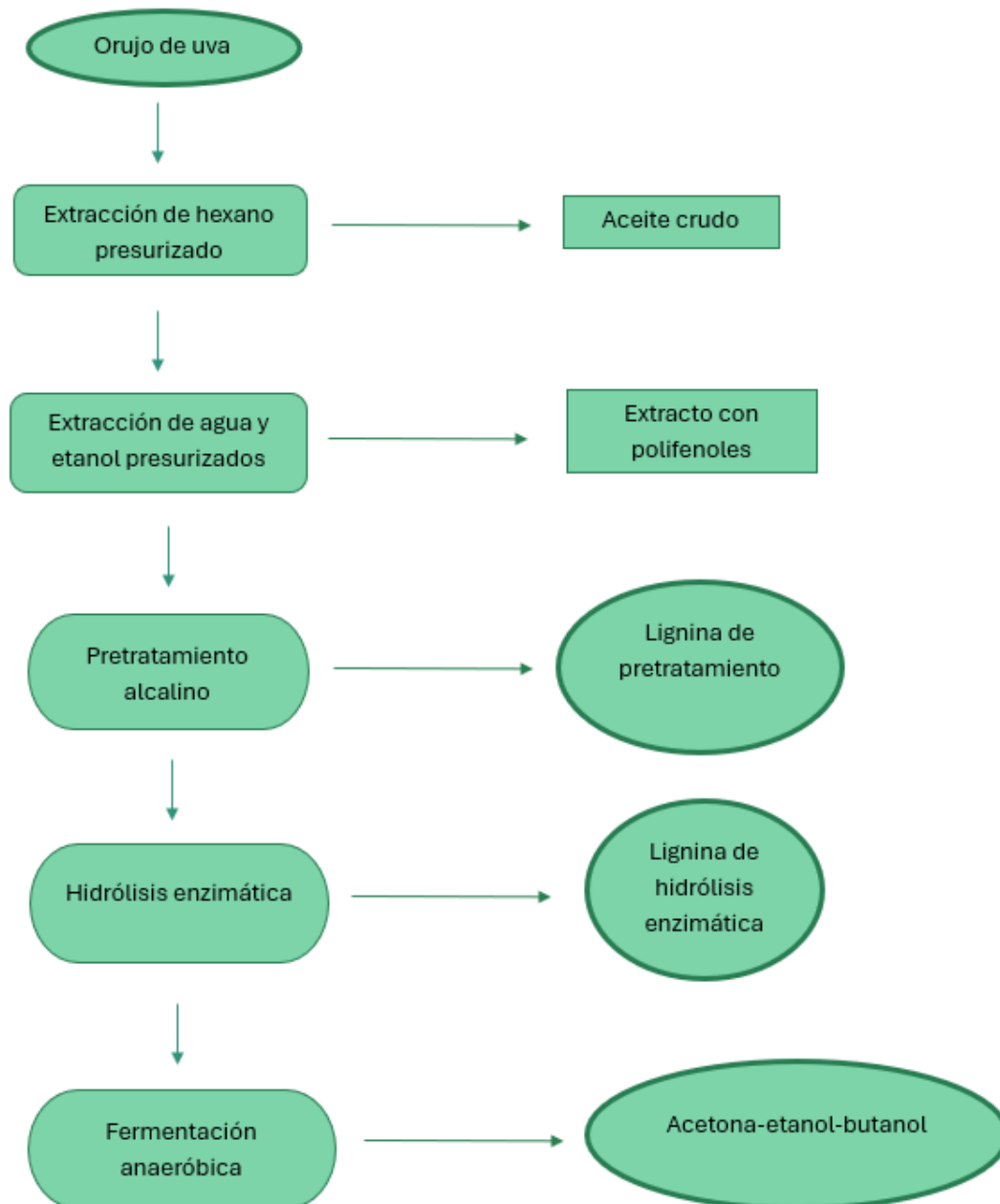


Figura 7. Esquema de obtención de las distintas ligninas en el estudio realizado por Jin y col. (2020)

Tabla 7. Ligninas obtenidas a partir de orujo de uva y capacidad de adsorción del biocarbón obtenido por pirólisis a partir de las mismas.

ORUJO DE UVA			
Tipo de lignina	Método de obtención y tratamiento	Características del biocarbón.	Metal adsorbido y capacidad de adsorción (mg/g)
Lignina solubilizada en pretratamiento	Pretratamiento alcalino con NaOH Precipitación ácida del licor de pretratamiento Obtención de biocarbón con pirólisis 700 °C	Posee alto contenido en lignina pero también cenizas debido a la precipitación ácida	Pb (11,2)
Lignina de hidrólisis enzimática	Al sólido pretratado se le aplica una hidrólisis enzimática con un complejo enzimático comercial (Cellic CTec 2) Obtención de biocarbón con pirólisis 700 °C	Libre de extractos y compuesta por lignina alcalina no extraíble y algo de celulosa no hidrolizada. Estructura altamente porosa debido al pretratamiento con alcalino y la hidrólisis enzimática	Pb (150,0)

7.2. Biorrefinería de rastrojo de maíz.

El rastrojo de maíz es el residuo que queda en el campo después de la cosecha del maíz (Carrasco & Aguirre, 2018). Esta biomasa contiene un alto porcentaje de celulosa (38,4% p/p), seguido por la hemicelulosa (22,9% p/p) y la lignina (20,1% p/p) (Tabla 5).

Para su aprovechamiento, Li et al. (2024) obtuvieron lignina y glucosa. Se realizó un pretratamiento con etilendiamina (60-80 °C) para recuperar un sólido con un alto porcentaje de celulosa, que se empleó para obtener azúcares fermentables. La lignina solubilizada en el pretratamiento se obtuvo y se usó para preparar una espuma de poliuretano adsorbente. También, se llevó a cabo un pretratamiento alcalino como control. La lignina que se obtuvo por el pretratamiento con etilendiamina presentó características mecánicas como densidad, resistencia a la compresión, resistencia a

la compresión específica y capacidad de adsorción de iones siendo mayores que un control realizado con un pretratamiento alcalino a una temperatura de 70 °C. Este pretratamiento presenta ciertas ventajas ya que elimina de forma eficiente la lignina permite la recuperación de los reactivos utilizados (Li et al., 2024), aunque como desventaja la etilendiamina es un producto toxico, nocivo para la salud, puede provocar quemaduras y es inflamable (CarlRoth, 2024).

En comparación con el poliuretano a base de lignina aminada, la espuma de poliuretano a base de lignina con pretratamiento de etilendiamina presenta el doble de capacidad de adsorción superando también al poliuretano. La capacidad de adsorción del PU se debe a los electrones libres de los grupos amino, carboxilo o hidroxilo que se pueden coordinar con los orbitales de los iones formando sistemas de coordinación (Li et al., 2024).

Tabla 7.1. Lignina de rastrojo de maíz.

RASTROJO DE MAÍZ				
Tipos de lignina	Método de obtención y tratamiento	Características	Metal adsorbido y capacidad de adsorción (%)	
Lignina de pretratamiento	Pretratamiento con etilendiamina (EDA). Para ello, se transfirió una mezcla de rastrojo de maíz y EDA en relación sólido-líquido 1:1.5) en un equipo de evaporación rotatorio Preparación de espuma de poliuretano	La estructura de la lignina presentó numerosos grupos amino Tras el tratamiento presentó mayor resistencia a la compresión, densidad, estabilidad térmica y capacidad de adsorción	Cu ²⁺ , Ni ⁺ , Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ y Cd ⁺ Entre 40 (Ni+) y 60% (Cd+) aproximadamente	
Lignina de hidrólisis enzimática	Pretratamiento alcalino a anterior y el sólido pretratado se sometió a hidrólisis enzimática con complejos enzimáticos (Ctec3 y Htec3) a 50 °C durante 72 h y se obtuvo el sólido residual	Menor resistencia a la compresión, densidad, estabilidad térmica y capacidad de adsorción	Cu ²⁺ , Ni ⁺ , Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ y Cd ⁺ . Entre 20% y 30% (Mn ²⁺ y Cd ⁺), aproximadamente	

*Concentración de agua con metales 10 mg/L.

7.3. Biorrefinería de pellet de madera de álamo.

7.3.1. Biorrefinería basada en pretratamiento sulfito-alcalino.

La madera de álamo se clasifica como madera dura y contiene aproximadamente 45,2 de celulosa, 21,6% de hemicelulosa y 23,6% de lignina (Chu et al., 2019; Wang et al., 2021).

Chu et al. (2019) llevaron a cabo un diseño de biorrefinería de pellet de madera de álamo. En este estudio, el objetivo de la biorrefinería era obtener azúcares fermentables y adsorbentes de lignina como coproducto como muestra la siguiente figura (Fig. 7.1)

Se realizó un pretratamiento con una solución acuosa que contiene un 8% de sulfito de sodio (Na_2SO_3) con distintos porcentajes de bicarbonato de sodio (NaHCO_3). El proceso se realizó a 130 °C durante 30 min. Este pretratamiento aumentó la accesibilidad de la celulosa y modificar selectivamente la lignina, lo que mejoró considerablemente la sacarificación de la biomasa. Para la purificación de la lignina, se llevó a cabo añadiendo ácido nítrico (HNO_3) hasta pH próximo a dos. Se filtró y el precipitado se lavó con agua obteniéndose el sólido utilizado como adsorbente.

Según muestra la Tabla 7.2, las ligninas mostraron buenas capacidades de adsorción del plomo. Particularmente, la lignina obtenida a partir del pretratamiento tuvo una capacidad de adsorción significativamente mayor que la obtenida a partir de pretratamiento (156,25 mg/g) que se podría deber a que en el pretratamiento se modifica la lignina incorporando grupos ácidos que la hacen más hidrofílica y soluble.

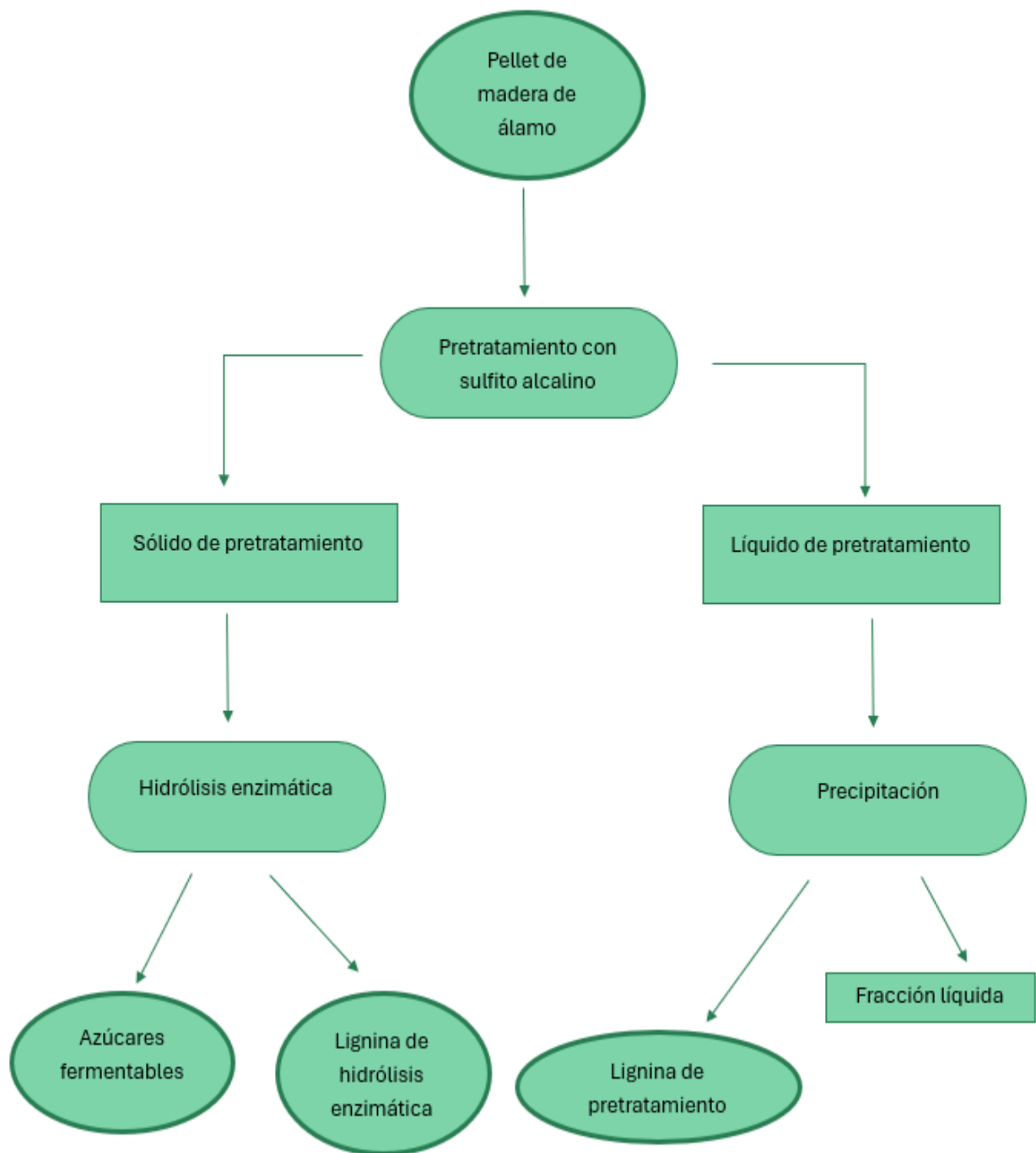


Figura 7.1. Esquema de obtención de distintas ligninas en la biorrefinería de pellet de álamo.

Tabla 7.2. Ligninas obtenidas en biorrefinería de pellet de madera de álamo.

MADERA DE ÁLAMO			
Tipos de lignina	Método de obtención y tratamiento	Características	Metal adsorbido y capacidad de adsorción (mg/g)
Lignina de pretratamiento sulfito-alcalino	Pretratamiento alcalino en dos etapas. La primera etapa se realizó con una disolución al 8% Na_2SO_3 con 4%, 8%, 12% NaHCO_3 a 130 °C durante 30 min. La segunda etapa se llevó a cabo aumentando la temperatura a 210 °C durante 5 min Precipitación con HNO_3	Presenta mayor capacidad de adsorción gracias a los grupos ácidos introducidos en la sulfonación	Pb (156,25)
Lignina de hidrólisis enzimática	Lignina obtenida del sólido de pretratamiento anterior que se hidrolizó enzimáticamente en tapón acetato a 50 °C	Menor capacidad de adsorción por la ausencia de grupos ácidos en la lignina	Pb (68,49)

7.3.2. Biorrefinería basada de pretratamiento alcalino-oxidativo con agua caliente.

En este estudio (Song et al., 2019) se tomó de partida pellets de madera de álamo y se sometió a un pretratamiento con agua caliente asistido por álcali y oxígeno en dos etapas. Esto se realizó para eliminar y modificar de forma selectiva la lignina. El esquema seguido se muestra en las Fig. 6 y 7.2.

El pretratamiento se realizó mezclando los pellets con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio al 18% (p/p) a 60 °C durante 12 h. Como pretratamiento de la primera etapa se elevó la temperatura hasta 130 °C durante 30 min, por último, la mezcla se calentó hasta 130 °C. Como pretratamiento de la segunda etapa la mezcla se calentó rápidamente hasta 210 °C durante 10 min.

La lignina obtenida mediante precipitación presentó una mayor capacidad de adsorción siendo 263,16 mg/g comparada con la lignina de hidrólisis enzimática. Este hecho se puede deber a que, tras la modificación oxidativa, el contenido de grupos hidroxilo y carboxilo de la lignina aumentó, lo que podría mejorar la capacidad de adsorción a través de un proceso de intercambio iónico en el que los grupos hidroxilo y el carboxilo de la lignina se desprotonan e interaccionan con el catión de metal pesado.

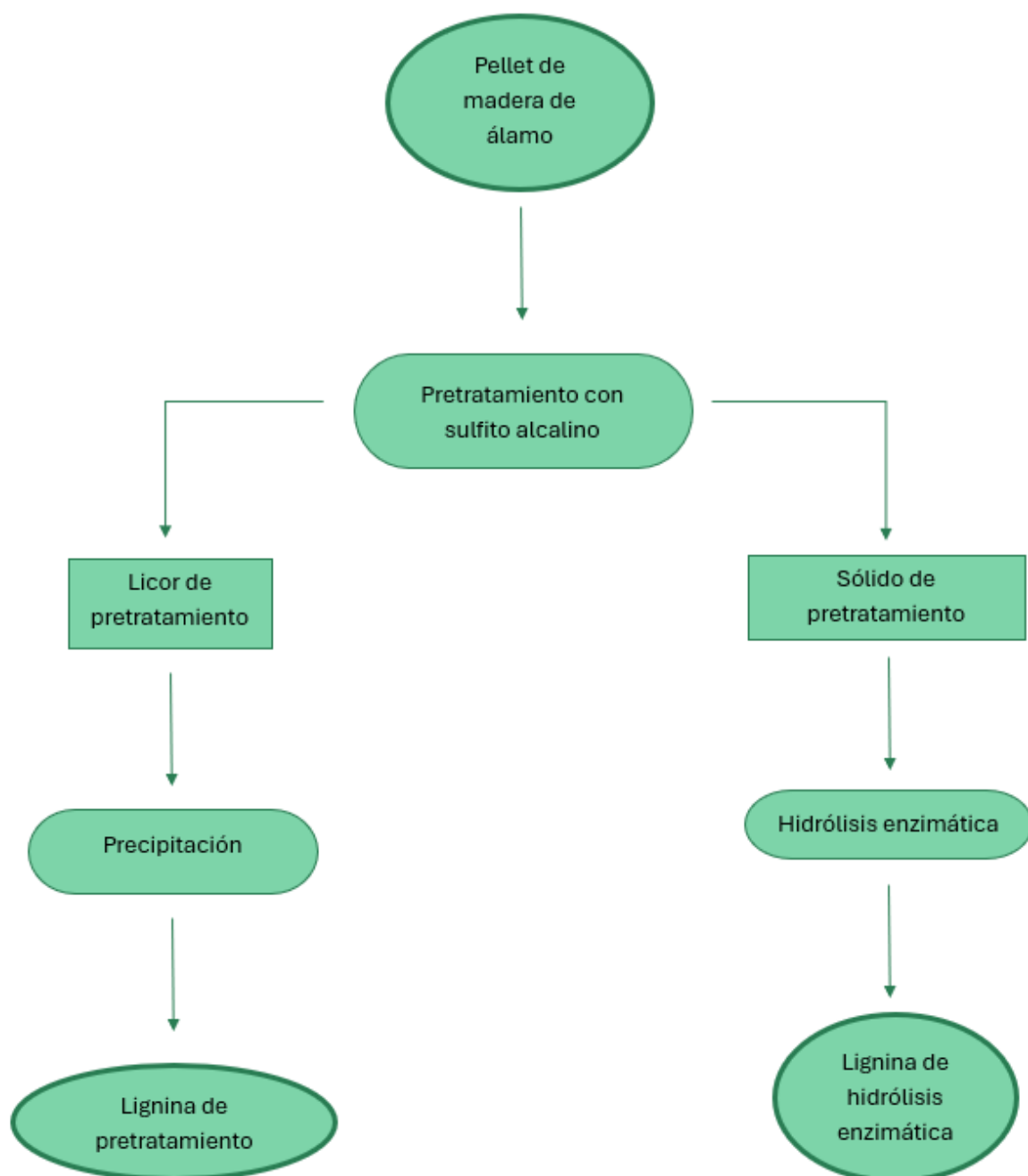


Figura 7.2. Esquema de obtención de distintas ligninas en la biorrefinería de pretratamiento alcalino-oxidativo de pellet de álamo

Tabla 7.3. Ligninas obtenidas en biorrefinería de pellet madera de álamo.

Madera de álamo			
Tipos de lignina	Método de obtención y tratamiento	Características	Metal adsorbido y capacidad de adsorción (mg/g)
Lignina de pretratamiento	Pretratamiento alcalino-oxidativo con una disolución de NaHCO_3 a 60 °C durante 12 h. Como pretratamiento de la primera etapa se calentó hasta 130 °C durante 30 min. Como pretratamiento de la segunda etapa se elevó la temperatura hasta 210 °C durante 10 min	Contenía grupos funcionales con oxígeno por lo que se podía utilizar directamente como adsorbente	Pb (263,16)
Lignina de hidrólisis enzimática	Sólido de pretratamiento (anterior) se hidrolizó con tampón acetato a 50 °C y se separó el hidrolizado de la lignina de hidrólisis enzimática.	Tenía menor capacidad de adsorción por la ausencia de grupos con oxígeno debidos al pretratamiento alcalino-oxidativo	Pb (90,91)

8. DISCUSIÓN GLOBAL.

8.1. Comparación general de las ligninas adsorbentes.

La eliminación y reducción de metales pesados en aguas es crucial a distintos niveles ya que la contaminación por metales puede darse directamente en las propias aguas naturales (p. ej. aguas superficiales y acuíferos) por alguna actividad humana (industrial, minera, etc.) o si no se trata adecuadamente el agua residual y se vierte el efluente (Díaz, 2018). Ante estos posibles escenarios o si se quiere reutilizar un agua, sería conveniente utilizar un proceso de eliminación de metales que no sea costoso,

fácil de obtener y que tenga buenas capacidades de adsorción como es el caso de la adsorción mediante materiales a base de lignina.

En los artículos estudiados se puede observar que la lignina solubilizada en pretratamiento y la de hidrólisis enzimática se pueden emplear como adsorbentes de metales pesados, variando su capacidad dependiendo del método de obtención y el tratamiento empleado. Esta capacidad de adsorción se puede mejorar aplicando otro tratamiento como pirólisis para obtener un biocarbón con alta superficie específica (apartado 7.1), mediante la modificación de la lignina con grupos funcionales de azufre a través del propio pretratamiento (sulfito-alcálico) (apartado 7.3.1) o con tratamiento alcálico-oxidativo (apartado 7.3.2). Por ejemplo, en el primer caso, se relacionó con la superficie específica que se mejoró con el tratamiento pirolítico. En el segundo caso, la lignina contenía azufre y, se ha sugerido que hay varios mecanismos que contribuyen a la adsorción de metales por parte de este tipo de ligninas: la presencia de grupos aromáticos con grupos funcionales oxigenados y grupos con azufre en la superficie. También, se sugiere que puede ocurrir a través de intercambio iónico donde los iones metálicos con número de valencia alto pueden reemplazar H^+ , Na^+ y otros iones presentes en la superficie de lignina. En el tercer caso, se asoció a un incremento de grupos funcionales que podían favorecer el intercambio iónico.

En la Tabla 8 se engloban todos los artículos estudiados donde se puede ver las distintas ligninas obtenidas junto la capacidad de adsorción para el plomo ya que fue un metal que se estudió en todos estos estudios. Así, las ligninas se pueden comparar, observándose claramente que realizar un pretratamiento alcálico-oxidativo favorece la capacidad de adsorción de los metales. En el caso del biocarbón de lignina de hidrólisis enzimática también presentó una alta capacidad de adsorción.

Tabla 8. Resumen de ligninas obtenidas en diferentes estudios y la capacidad de adsorción sobre Pb (II).

Ligninas obtenidas	Capacidad de adsorción (Pb (II), mg/L)	Referencia
Ligninas solubilizadas en pretratamiento y purificadas	11,20	Jin et al., 2020
	156,25	Chu et al., 2019
	263,16	Song et al., 2019
Ligninas de hidrólisis enzimática	150,00	Jin et al., 2020
	68,49	Chu et al., 2019
	90,91	Song et al., 2019

Otro estudio sugirió que la lignina puede presentar una alta capacidad cuando se amina, aunque depende del metal. Por ejemplo, Heo y col. Observaron que las ligninas aminadas con una amina primaria presentan mayor capacidad de adsorción tanto de los iones de Pb (II) y Cd (II). Este tipo de lignina presentaba una mayor capacidad para absorber metales debido a que posee una mayor densidad de grupos amina, observándose interacciones quelantes, electrostáticas e interacciones π - π . La capacidad de adsorción de la lignina fue de 83,2 mg/g para el Cd y 159,7 mg/g para el Pb. Este estudio sugiere, incluso, una mayor capacidad de adsorción de la lignina aminada que otras que se han modificado, por ejemplo, mediante pretratamiento alcalino, pretratamiento con etilendiamina, etc. (Heo et al. 2022) y, generalmente, que las ligninas descritas en la Tabla 6. Esto puede deberse a que la presencia de pares de electrones libres en los grupos que contienen O y N, que permiten la quelación con iones metálicos de los iones Cd (II) y Pb (II).

Cabe decir que los adsorbentes de lignina no sólo tienen aplicación para la adsorción de metales, sino que también se pueden aplicar para adsorber contaminantes emergentes como fármacos, que pueden conllevar un grave problema sanitario y ambiental (Sellaoui et al., 2023).

9. CONCLUSIONES.

En el marco de biorrefinerías, se puede obtener lignina solubilizada durante el pretratamiento y en la hidrólisis enzimática que presenta un gran potencial como adsorbente para metales pesados. La capacidad de adsorción de la lignina varía significativamente según el método de pretratamiento, si es lignina de pretratamiento o si es lignina de hidrólisis enzimática, así como de los tratamientos posteriores aplicados. En particular, un pretratamiento alcalino-oxidativo da lugar a una mayor capacidad de adsorción y, además, la eficiencia de la adsorción de metales se puede mejorar mediante tratamientos adicionales como la pirólisis para producir biocarbón con una alta superficie específica, o modificando la lignina con grupos funcionales de azufre o nitrógeno. Por tanto, los materiales a base de lignina podrían ser una solución prometedora para la eliminación de metales pesados del agua contaminada. Las investigaciones futuras deberían continuar explorando estas modificaciones para optimizar el desempeño de la lignina como adsorbente, mejorando así su aplicabilidad en los esfuerzos de remediación ambiental o el tratamiento de aguas residuales.

10. BIBLIOGRAFÍA.

Ashokkumar, V., Venkatkarthick, R., Jayashree, S., Chuetor, S., Dharmaraj, S., Kumar, G., Chen, W. H., & Ngamcharussrivichai, C. (2022). Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. *Bioresource Technology*, 344, 126195. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195>

Banu Jamaldheen, S., Kurade, M. B., Basak, B., Yoo, C. G., Oh, K. K., Jeon, B. H., & Kim, T. H. (2022). A review on physico-chemical delignification as a pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion. *Bioresource Technology*, 346, 126591. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126591>

Brethauer, S., Shahab, R. L., & Studer, M. H. (2020). Impacts of biofilms on the conversion of cellulose. *Applied microbiology and biotechnology*, 104, 5201-5212. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10595-y>

CarlRoth (2024). Ficha de datos de seguridad - Ethylenediamine ≥99,5 %, para síntesis. <https://www.carlroth.com/medias/SDB-4218-ES-ES.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzNzQ5OTh8YXBw>

bGljYXRpb24vcGRmfGhiYS9oODgvOTE0NDc3OTE3ODAxNC9TREJfNDIxOF9FU1
9FUy5wZGZ8MGM4ZjFhOTNmZjJjMGNmYWJhZGVIZTY4ZGNkYjMzNmI0NWZING
JjNGIwMGIwODdkOTY3NTU5YjliZmNIZWMYmg (acceso 30/06/2024)

Carrasco, J. J., & Aguirre, A. C. (2018). Rastrojos del cultivo del Maíz: elementos a considerar para su manejo. Boletín INIA - Instituto de Investigaciones Agropecuarias, 385, 1-66. <https://hdl.handle.net/20.500.14001/6735>

Carvajal-Flórez, E., Fernanda, L., & Giraldo, M. (2020). Coffee Waste used as Biosorbent for heavy metals removal in wastewater. Ing. USBMed, 11, 44-55 <https://doi.org/10.21500/20275846.44477>

Chu, Q., Song, K., Hu, J., Bu, Q., Zhang, X., & Chen, X. (2019). Integrated process for the coproduction of fermentable sugars and lignin adsorbents from hardwood. Bioresource Technology, 289, 121659. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121659>

Delgado, F. V. (2021). Determinación de isothermas de adsorción, capacidad y la cinética de adsorción de la pepa de aceituna, en la adsorción de As (Master's thesis).

Díaz, M. (2018). Ecuaciones y cálculos para el tratamiento de aguas. Paraninfo.

Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del consejo de 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (versión refundida).

Duque, L., Gutiérrez, L., Menéndez, N., Herrasti, P., & Mazario, E. (2021). Novel, simple, and environmentally safe method for wastewater pollutant removal. Journal of Water Process Engineering, 42, 102181. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102181>

Garlapati, V. K., Chandel, A. K., Kumar, S. P. J., Sharma, S., Sevda, S., Ingle, A. P., & Pant, D. (2020). Circular economy aspects of lignin: Towards a lignocellulose biorefinery. Renewable and sustainable energy reviews, 130, 109977. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109977>

Ge, Y., & Li, Z. (2018). Application of lignin and its derivatives in adsorption of heavy metal ions in water: A Review. ACS sustainable chemistry and engineering, 6(5), 7181-7192. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01345>

Gorozabel, B. P. L., Reyes, E. R., & Parra, J. C. (2022). Transformación de biomasa lignocelulósica en biocombustible de segunda generación: estado del arte del pretratamiento. <https://doi.org/10.33936/revbasdelaciencia.v7i3.4243>

Heo, J. W., An, L., Chen, J., Kim, M. S., Lee, S. D., & Kim, Y. S. (2022). Application of three types of aminated lignins for efficient removal of Cd (II) and Pb (II) ions in aqueous solution. *BioResources*, 17(4). <https://doi.org/10.15376/biores.17.4.5958-5983>

Jamkar, S., Tripathy, A., Mallik, S., & Pal, D. (2023). Methodologies of removal of heavy metals from contaminated water using various waste materials: A comprehensive review. *ChemBioEng Reviews*, 10(6), 959-992. <https://doi.org/10.1002/cben.202300020>

Jin, Q., Neilson, A. P., Stewart, A. C., O'Keefe, S. F., Kim, Y. T., McGuire, M., ... & Huang, H. (2018). Integrated approach for the valorization of red grape pomace: Production of oil, polyphenols, and acetone–butanol–ethanol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(12), 16279-16286. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03136>

Jin, Q., Wang, Z., Feng, Y., Kim, Y. T., Stewart, A. C., O'Keefe, S. F., ... & Huang, H. (2020). Grape pomace and its secondary waste management: Biochar production for a broad range of lead (Pb) removal from water. *Environmental Research*, 186, 109442. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109442>

Li, W., Xu, B., Xu, M., Wu, Y., Liu, Z., Li, B., ... & Jia, S. (2024). Mild and recyclable ethylenediamine pretreatment for bacterial cellulose fermentation and lignin valorization. *Industrial crops and products*, 207, 117681. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117681>

Ley 10/1993, de 26 de octubre, General de Sanidad. Boletín Oficial del Estado, núm. 269, de 12 de noviembre de 1993, pp. 37578 a 37587.

Ley 14/1986, de 25 de abril, General de Sanidad. Boletín Oficial del Estado, núm. 102, de 29 de abril de 1986, pp. 15207 a 15224.

Mankar, A. R., Pandey, A., Modak, A., & Pant, K. K. (2021). Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. *Bioresource Technology*, 334, 125235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125235>

Meza Maytorena, L. C. (2018). Biorrefinería del bagazo de Agave tequilana: extracción de lignina por diferentes pretratamientos y producción de metano (Tesis de Máster). Instituto potosino de investigación científica y tecnológica, a.c.

Ministerio de Sanidad (2022). Calidad del agua de consumo en España 2022 (2023). https://www.sanidad.gob.es/ciudadanos/saludAmbLaboral/calidadAguas/pfd/INFORME_AC_2022_v2.pdf (acceso 30/06/2024)

Okolie, J. A., Nanda, S., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2021). Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 2145-2169. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0>

Prada, N. P. D. (2023). Biorrefinería a partir de los residuos agroindustriales del plátano: Un acercamiento a la economía circular en el departamento de Santander. Encuentro internacional de educación en ingeniería. <https://doi.org/10.26507/paper.2920>

Rajendran, S., Priya, A. K., Senthil Kumar, P., Hoang, T. K. A., Sekar, K., Chong, K. Y., Khoo, K. S., Ng, H. S., & Show, P. L. (2022). A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. *Chemosphere*, 303, 135146 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135146>

Diccionario de la lengua española (2023). Real Academia Española (2023). <https://dle.rae.es/agroindustria> (acceso 30/06/2024)

Real Decreto 3/2023, de 10 de enero, por el que se establecen los criterios técnico-sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro.

Ruthran, V. B., Barman, P., Kadam, R., & Kumar, A. (2022). Lignin-based adsorbent for effective removal of toxic heavy metals from wastewater. *Emergent Materials*, 5, 923-943. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00311-5>

Sadeghifar, H., & Ragauskas, A. (2022). Lignin as a bioactive polymer and heavy metal absorber- an overview. *Chemosphere*, 309, 136564
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136564>

Santander, P., Butter, B., Oyarce, E., Yáñez, M., Xiao, L. P., & Sánchez, J. (2021). Lignin-based adsorbent materials for metal ion removal from wastewater: A review. *Industrial crops and products*, 167, 113510.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113510>

Sellaoui, L., Gómez-Avilés, A., Dhaouadi, F., Bedia, J., Bonilla-Petriciolet, A., Rtimi, S., & Bolver, C. (2023). Adsorption of emerging pollutants on lignin-based activated carbon: Analysis of adsorption mechanism via characterization, kinetics and equilibrium studies. *Chemical engineering journal*, 452, 139399.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139399>

Song, K., Chu, Q., Hu, J., Bu, Q., Li, F., Chen, X., & Shi, A. (2019). Two-stage alkali-oxygen pretreatment capable of improving biomass saccharification for bioethanol production and enabling lignin valorization via adsorbents for heavy metal ions under the biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 276, 161-169.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.107>

Supanchaiyamat, N., Jetsrisuparb, K., Knijnenburg, J. T. N., Tsang, D. C. W., & Hunt, A. J. (2019). Lignin materials for adsorption: Current trend, perspectives and opportunities. *Bioresource Technology*, 272, 570-581.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.139>

Wang, J., Liu, J., Li, J., & Zhu, J. Y. (2021). Characterization of microstructure, chemical, and physical properties of delignified and densified poplar wood. *Materials*, 14(19), 5709. <https://doi.org/10.3390/ma14195709>

Wang, H., Pu, Y., Ragauskas, A., & Yang, B. (2019). From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. *Bioresource Technology*, 271, 449-461.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>

Zhang, Z., Chen, Y., Wang, D., Yu, D., & Wu, C. (2023). Lignin-based adsorbents for heavy metals. *Industrial crops and products*, 193, 116119
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116119>

