



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA EN
TECNOLOGÍA DE LA MADERA**

**“PARÁMETROS DE OPERACIÓN DEL MÉTODO
ACETOSOLV PARA OBTENER LIGNINA”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA EN TECNOLOGÍA DE LA MADERA

PRESENTA

MARIA LUISA LÓPEZ OJEDA

DIRECTOR DE TESIS

DR. PABLO LÓPEZ ALBARRAN

MORELIA, MICH., JULIO DE 2012



INDICE DE FIGURAS E ILUSTRACIONES

Fig. 2.1 Representación esquemática del arreglo fibrilar	6
Fig. 2.2 Cadena de celulosa	7
Fig. 2.3 Monosacáridos componentes de las hemicelulosas	8
Fig. 2.4 Alcoholes p–hidroxicinamílicos	9
Fig. 2.5 Modelo para la lignina de coníferas	10
Fig. 2.6 Estructura de la lignocelulosa	14
Fig. 2.7 Formación de radicales fenoxi a partir del alcohol coniferílico y sus formas de resonancia	16
Fig. 2.8 Polimerización recta durante la biosíntesis de la lignina	17
Fig. 2.9 Uniones éter encontradas en moléculas de lignina	19
Fig. 2.10 Uniones carbono–carbono encontradas en moléculas de lignina	20
Ilustración 6.1 Montaje en serie de equipos soxhlet para la liberación de extraíbles	33
Ilustración 6.2 Maceración de la harina de madera libre de extraíbles con CH ₃ COOH	40
Ilustración 6.3 Representación de la digestión del proceso Acetosolv en el equipo soxhlet	41
Ilustración 6.4 Lignina Acetosolv precipitada, de la etapa 3	42
Ilustración 6.5 Lignina Acetosolv obtenida	44
Ilustración 7.1 Extraíbles arrastrados por el hexano	45
Ilustración 7.2 Extraíbles arrastrados por el acetato de etilo	46
Ilustración 7.3 Licor Acetosolv, después de la digestión A	51
Ilustración 7.4 Licor Acetosolv, después de la digestión B	52
Ilustración 7.5 Licor Acetosolv, después de la digestión C	53
Ilustración 7.6 Lignina Acetosolv A decantada y seca	53
Ilustración 7.7 Lignina Acetosolv B decantada y seca	53
Ilustración 7.8 Lignina Acetosolv C decantada y seca	54

ÍNDICE DE TABLAS Y CUADROS

Tabla 2.1 Frecuencia de los distintos tipos de enlace en la lignina	19
Diagrama 6.1 Actividades de trabajo	30
Tabla 7.1 Porcentaje de extraíbles liberados a la harina de madera	47
Tabla 7.2 Porcentaje Lignina Klason	48
Tabla 7.3 Variables de operación Acetosolv	49
Tabla 7.4 Parámetros evaluados respecto a los rendimientos de etapa 1, Acetosolv	50
Tabla 7.5 Parámetros finales de operación del método Acetosolv	50
Cuadro A-1 Biomasa	66
Cuadro A-2 Lignina de acuerdo al origen taxonómico	66
Cuadro A-3 Diferencias entre lignina Kraft y Organosolv	67
Tabla A – 4 Métodos de extracción de lignina y las preparaciones resultantes (lignina como residuo)	68
Tabla A – 4.1 Métodos de extracción de lignina y las preparaciones resultantes (lignina por disolución)	69
Tabla A – 4.2 Métodos de extracción de lignina y las preparaciones resultantes (Derivados de reactivos orgánicos)	69
Tabla A – 4.3 Métodos de extracción de lignina y las preparaciones resultantes (lignina organosolv)	70
A – 5 Recursos maderables aprovechables	71
Tabla A – 5.1 Recursos nacionales maderables aprovechables	71

ÍNDICE

Índice	I
Índice de figuras e ilustraciones	III
Índice de tablas y cuadros	IV
Resumen	V
Justificación	VI
1. Introducción	1
2. Generalidades	2
2.1 Materia prima	2
2.2 La madera	3
2.2.1 Descripción botánica y anatómica	3
2.2.2 Composición básica de la madera	5
2.2.2.1 Celulosa	6
2.2.2.2 Hemicelulosas	7
2.2.2.3 Lignina	9
2.2.2.4 Compuestos extraíbles	11
2.2.2.5 Compuestos minerales	11
2.3 Obtención de lignina	12
2.3.1 Matriz lignocelulósica	12
2.3.2 Funciones de la lignina en la planta	15
2.3.2.1 Biosíntesis de la lignina	15
2.3.2.2 Tipos de enlaces y estructuras diméricas	18
3. Antecedentes	21
3.1 Procesos de obtención de Lignina	21
3.1.1 Lignina Klason	22
3.1.2 Lignina Kraft	22
3.1.3 Lignina Organosolv	22
3.1.3.1 Lignina Acetosolv	24
3.2 Aplicaciones de la lignina	26
4. Objetivos	28
4.1 General	28
4.2 Específicos	28
5. Hipótesis	29
6. Materiales y métodos	30
6.1 Preparación de la materia prima	30
6.2 Condicionamiento de la harina de madera antes y durante la liberación de extraíbles	31

6.2.1	Determinación de contenido de humedad	31
6.2.2	Liberación de extraíbles a la harina de madera	31
6.2.2.1	Extracción con hexano	32
6.2.2.2	Extracción con acetato de etilo	33
6.2.2.3	Determinación de porcentaje de extraíbles	34
6.3	Metodología de extracción de lignina Klason	35
6.3.1	Procedimiento	35
6.4	Metodología de obtención de lignina Acetosolv	37
6.4.1	Etapa 1	38
6.4.2	Etapa 2	38
6.4.3	Etapa 3	38
6.4.3.1	Maceración pre – Soxhlet	39
6.4.3.1.1	Maceración A	39
6.4.3.1.2	Maceración B	39
6.4.3.1.3	Maceración C	40
6.4.3.2	Recuperación de la lignina Acetosolv	40
7.	Resultados y análisis	44
7.1	Liberación de extraíbles a la harina de madera	44
7.2	Lignina Klason	46
7.3	Lignina Acetosolv	48
8.	Discusión de resultados	54
9.	Conclusión	55
10.	Recomendaciones	56
11.	Bibliografía	57
12.	Anexos	65
12.1	Biomasa	65
12.2	Lignina de acuerdo al origen taxonómico	65
12.3	Diferencias entre lignina Kraft y Organosolv	66
12.4	Métodos de separación de lignina	67
12.5	Recursos nacionales maderables aprovechables	70

RESUMEN

En este trabajo se utilizó una mezcla de astillas de coníferas (fibra larga), procedente de Grupo Papelero Scribe® como material de estudio, que se molió con el molino MK-20 del Laboratorio de Química de la Madera de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Se obtuvo harina de madera de acuerdo a las normas T 222 om – 11 (TAPPI, 2011) y T 257 cm – 02 (TAPPI, 2002), para su tratamiento previo a la obtención de lignina con el método Acetosolv. Desde el punto de vista ambiental este método se basa en tecnología de bajo impacto ambiental, surgiendo de la aplicación de solventes orgánicos que pueden recuperarse al final del proceso de acidólisis. El método Acetosolv consiste en separar a la lignina de la matriz lignocelulósica por medio de un ataque con ácido acético (CH_3COOH) catalizado por un ácido mineral, en este caso ácido clorhídrico (HCl), al ser extraída la lignina de manera no agresiva las fibras quedan libres y disponibles como pulpa para papel y para facilitar la oxidación de las hemicelulosas en la generación de biocombustibles.

Paralelamente se usó el proceso Klason de acuerdo a la norma D 1106 – 96 (ASTM, 2001) para obtención de lignina, lo que generó los resultados que se asignaron como controles o referencias al generar los parámetros de operación del método Acetosolv a ensayar: concentración de ácido acético, cantidad de ácido clorhídrico y tiempo de digestión.

El ensayo de parámetros para la obtención de lignina por el método Acetosolv, se inició con una concentración del licor de cocción (CH_3COOH) al 72% y después de diversas repeticiones experimentales a diferentes concentraciones del solvente y variando el volumen del catalizador, se redujo el tiempo de digestión y se lograron los parámetros de operación para obtener un 66.54 % de rendimiento respecto a la lignina Klason obtenida.

JUSTIFICACIÓN

En el presente trabajo se pretende obtener parámetros óptimos de obtención de lignina Acetosolv, que aporten el conocimiento básico de los procesos involucrados para fomentar su transferibilidad. Los resultados generados pueden fundamentar la futura estandarización del método Acetosolv, motivando su incorporación a mediano y largo plazo a las inminentes industrias de obtención de lignina, considerando la cada vez mayor escasez de recursos petrolíferos.

En la búsqueda de los parámetros de operación del método Acetosolv para la obtención de lignina, se emplea Madera como materia prima, cuyas características físicas, anatómicas y químicas se describen en este documento. La mencionada descripción hace referencia al tipo de lignina de acuerdo a su clasificación taxonómica, debido a que su estructura varía entre cada especie (Fergus y Goring, 1970). Por esta especificación, éste trabajo solo se referirá a la obtención de lignina de madera de coníferas (*gimnospermas*).

Se han revisado diversos documentos relacionados con la fabricación de pasta Organosolv, siendo que de la información encontrada se puede inferir que Organosolv aún se encuentra en una etapa de desarrollo. Hasta donde se conoce no se ha encontrado en la literatura consultada, estudios que comparen o evalúen los parámetros de operación del método Acetosolv para madera, solo para pastos y arbustos.

1.- INTRODUCCIÓN

El principal impedimento tecnológico para la utilización de la biomasa vegetal es en general la ausencia de una tecnología de bajo costo dirigida a la recalcitrancia de la lignocelulosa (Cuervo y col., 2009)

Se han desarrollado diversos procesos que mejoran la separación de los constituyentes básicos de la madera (Prabhakar, 2009), de los cuales se ha resaltado que los métodos Organosolv han demostrado ser viables como alternativa para no emplear azufre como en los procesos de fabricación de pasta para papel. Estos métodos favorecen la separación de los componentes de la matriz lignocelulósica evitando su degradación además de cumplir el propósito de utilizar una tecnología limpia desde el punto de vista ambiental (García y col., 2004).

Una variante Organosolv es el método Acetosolv, que rompe la matriz lignocelulósica mediante un taque con ácido acético (CH_3COOH) catalizado por un ácido mineral, en este caso con ácido clorhídrico (HCl), este método provee de dos productos: lignina y la holocelulosa (Ligero y Vega, 2004).

El producto extraído “Lignina” debe ser clasificado de acuerdo al tipo de monolignol más abundante y esto es determinado gracias a la abundancia de los enlaces correspondientes de las unidades estructurales (analizados con técnicas cromatográficas y métodos espectroscópicos), lo cual genera el desafío de encontrar la estructura exacta de la lignina (Sanjuan, 1997). Este tipo de estudios han abarcado varias décadas de investigación, por lo que solo se considera cualitativamente dentro del trabajo desarrollado.

El método Acetosolv promueve la obtención de lignina, sin hidrolizar a los azúcares dejándolos disponibles para ser utilizados (Campos, 2011). A diferencia del método Klason que solo obtiene lignina ácida cuantificable (Söström, 1981; Sanjuan, 1997).

Actualmente existen industrias que han implementado diferentes métodos Organosolv para separar la lignina de diferentes sustratos vegetales, entre ellos la madera, sus procesos implican el uso de solventes orgánicos que a largo plazo no son rentables (etanol, acetona) o podrían ser tóxicos debido a un mal manejo (ácido fórmico). Adicionalmente la información sobre sus condiciones de operación, no son del dominio público lo que ha obstaculizado la transferencia tecnológica de estos procesos (Yangao y Van, 1996; Muurinen, 2000; El Mansouri, 2007).

2.-GENERALIDADES

2.1 MATERIA PRIMA

El conocimiento de la cantidad, tanto actual como potencial, de una determinada materia prima es fundamental para poder afirmar si la misma es interesante para su aprovechamiento sustentable.

De los recursos sustentables del mundo, la madera es la primera fuente de energía que conoció la humanidad. Para satisfacer muchas de sus necesidades básicas la utiliza como leña, estructuras de casas, herramientas, calzado, puentes, transporte, entre muchas otras aplicaciones.

De acuerdo a la información estadística de la producción forestal nacional en el año 2010 proporcionada por la SEMARNAT (2012) se tiene un aprovechamiento nacional (tabla A-5.1) de madera en rollo de 5, 610, 395 m³r. De esta totalidad el 7.52% se emplea para la producción de celulosa.

El aprovechamiento racional de la madera, promueve que su carácter renovable no se extinga lo cual evita un desastre ecológico. En este aspecto la labor de los investigadores en la descripción de la madera como material lignocelulósico, facilita la generación de productos dirigidos al beneficio de la sociedad. Sin embargo, se tiene el problema en cuanto a que no resulta fácil llevar a cabo la degradación y la separación del material lignocelulósico que está conformado básicamente por tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina, cuya interrelación es compleja y tiene variaciones de acuerdo a la especie vegetal de que se trate.

Sanjuán (1997) menciona que alrededor del 30% de los componentes de la madera (peso seco) es lignina. Para su producción no se cuenta con fábricas especializadas dentro del territorio nacional, sin embargo, se cuenta con el sector de producción de pulpa para papel y con las posibles industrias generadoras de bio-etanol, proceso del cual la lignina es un subproducto. Anualmente en el mundo se generan más de 30 millones de toneladas de lignina sulfonada, desafortunadamente es un valor aproximado, ya que no hay estadísticas fiables sobre la producción de lignina, debido a su uso principal como combustible para las calderas generadoras de vapor de baja presión y a la vez recuperar los reactivos, en los procesos de pulpeo. (Hatakeyama y Hatakeyama, 2010).

Para exponer el por qué el aprovechamiento de la lignina es limitado y el cómo se sugiere la obtención óptima de la lignina, se requiere una comprensión de la anatomía de la madera, la estructura de la lignina, la biosíntesis de la lignina, así como la forma en que está vinculada a los carbohidratos en la pared celular.

2.2 LA MADERA

2.2.1 DESCRIPCIÓN BOTÁNICA Y ANATÓMICA

Debido al gran número de especies vegetales que se conocen, es necesario contar con un método sistemático de clasificación y denominación para poder identificarlas. Los estudios que se han hecho sobre genética y fisiología de las plantas han permitido integrar una clasificación vegetal sistemática con grupos definidos (Marzocca, 1985).

Los grupos mayores del reino vegetal son cuatro. Aunque diversos autores, entre ellos Engler y Prantl (1892) citados por Marzocca (1985), reconocen muchos más. A continuación se describen brevemente los 4 más conocidos del reino vegetal:

- a. Las plantas con diferenciación morfológica y anatómica, llamadas **tracheóphytas** o vegetales vasculares, que incluyen:
 - 1) Las **fanerógamaes** o plantas con semilla, que a su vez comprenden:
 - Las **angiospermaes** (monocotiledóneas y dicotiledóneas);
 - Las **gimnospermaes** (coníferas)
 - 2) Las **pteridóphytas** (los helechos)
- b. Las plantas sin diferenciación anatómica, que incluyen a:
 - 3) Las **brióphytas** (los musgos y hepáticas, vegetales que poseen diferenciación morfológica) y,
 - 4) Las **talophytas** (plantas que carecen de diferenciación morfológica y comprenden bacterias, algas, hongos y líquenes).

Los criterios de agrupación se basan en las características morfológicas y anatómicas de los órganos vegetativos y de reproducción. Para generar un criterio válido de identificación, en la literatura se encuentra el género y la especie escritos en latín con la finalidad de tener una clasificación válida en todo el mundo, debido a que el nombre común se modifica de región en región (Sanjuán, 1997).

En los vegetales vasculares o superiores podemos identificar dos grandes grupos: las gimnospermas (objeto de estudio en este trabajo) y las angiospermas. Estos grupos son los generadores del recurso denominado “Madera”, el cual se representa por los órganos de conducción llamados floema (tejido vascular) y xilema (García y col., 2003).

Las angiospermas constituyen en la actualidad el grupo vegetal dominante sobre la superficie de la Tierra, y son denominadas plantas con flores. En estas plantas el óvulo se encuentra protegido por el ovario, que está formado por un conjunto de hojas transformadas. La semilla se encuentra encerrada dentro de un fruto y el embrión contenido en ella puede tener una o dos hojas embrionarias o cotiledóneas, carácter que se toma en cuenta para dividir a las angiospermas en monocotiledóneas y dicotiledóneas. Sus hojas son anchas, por lo que reciben el nombre genérico de hojosas, latifoliadas, caducifolias y maderas duras (Sanjuán, 1997).

Las gimnospermas o también nombradas coníferas, son plantas con semillas generalmente aladas, desnudas o encerradas en una cápsula leñosa o carnosa. Las hojas son finas, generalmente aciculares, es decir, en forma de agujas, como las de los pinos. Sus hojas son persistentes (Praham y col., 1984). La madera de coníferas está formada en su mayor parte (95%) por células tubulares, con extremidades cerradas más o menos puntiagudas, llamadas traqueidas (fibras en el ámbito papelerero) que juegan a la vez el papel de sostén y de conducción de la savia. En un plano radial, se encuentran unas estructuras lineales llamadas, radios leñosos; también se observan igualmente unos canales resiníferos destinados a la circulación de la resina en el árbol. En las maderas de coníferas se pueden distinguir dos tipos de traqueidas: de primavera y de otoño. Las primeras tienen paredes finas (5 a 7 μm) y diámetro de lumen (cavidad interior de la fibra) entre 60-80 μm . Las paredes de las traqueidas son más gruesas (10 a 15 μm) y el lumen más estrecho (30-

50 μm). Los radios leñosos están constituidos por una fila de células de parénquima; estas células, apiladas verticalmente, poseen unas punteaduras simples que permiten la comunicación con las traqueidas (García y col., 2003; De la Macorra, 2004).

Por el contrario, la madera de especies frondosas es más compleja y está formada por tres tipos de elementos: fibras, semejantes a las de las especies coníferas, aunque en mucha menor proporción y que, en general, son más cortas y con la función única de sostén; células de gran diámetro (70-250 μm), llamadas vasos, cuya función es la de conducir la savia; y radios leñosos, similares a los encontrados en la madera de coníferas (De la Macorra, 2004).

2.2.2 COMPOSICIÓN BÁSICA DE LA MADERA

Según Alaejos (2003), expone que la estructura química de los componentes de la pared celular, difiere entre los diferentes grupos taxonómicos, así como en función del grado de diferenciación de las células que constituyen una misma planta. Sus constituyentes químicos se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- 1) Componentes fundamentales o mayoritarios: que incluyen celulosa y hemicelulosas, polisacáridos que representan entre el 60 y el 82% de la madera, según la especie, y la lignina, que supone entre el 17 y el 33%.
- 2) Componentes minoritarios: que incluyen una amplia variedad de compuestos, que por su naturaleza se clasifican en extractos (ácidos resínicos, ácidos grasos, ceras, fenoles, proteínas y otros, que representan entre 1 y 10% de la madera) y en compuestos minerales (sílice, carbonatos que representan hasta un 1%).

Los componentes químicos se distribuyen y forman el tejido fibrilar a partir de las microfibrillas de celulosa que están dispuestas característicamente en las distintas capas de la pared celular, es decir, la pared primaria, la pared secundaria, y el centro de las láminas (Lamina media). Como se muestra en la figura 2.1, la pared secundaria se subdivide en tres

subcapas (S₁, S₂ y S₃) cada una compuesta de microfibrillas de celulosa en distintas orientaciones con respecto a los ejes principales de fibra. La capas S₁ y S₃ son de 0.1 – 0.2 μm de espesor, mientras que la S₂ es de 1–10 μm de espesor, que contiene en su interior de 80-95% del material de la pared celular. La pared principal o primaria (0,1 μm), contiene una red de microfibrillas, mientras que la lámina media está compuesta principalmente de lignina. A pesar de que la concentración de lignina en la lámina media es extremadamente alta, es la pared secundaria la que contiene aproximadamente 70% del total de lignina presente en la madera debido a su gran volumen (Argyropoulos y Menachen, 1997).

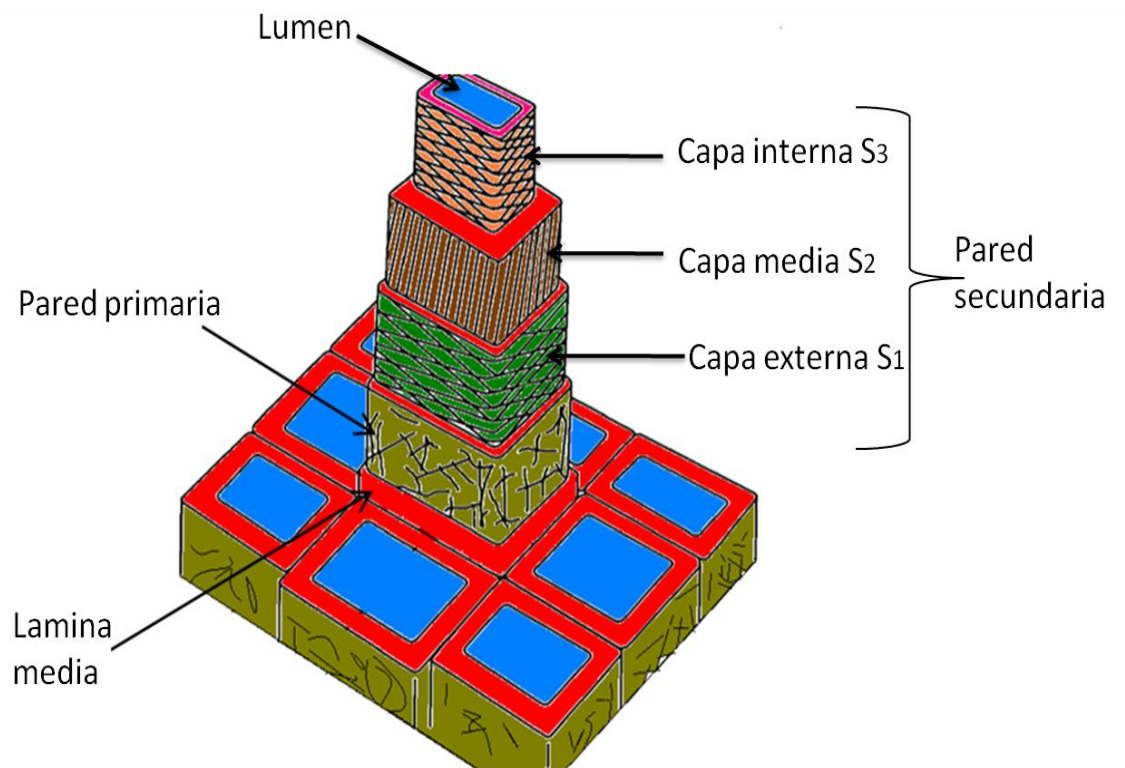


Figura. 2.1. Representación esquemática del arreglo fibrilar.

2.2.2.1 Celulosa

La celulosa es el componente más importante de la pared celular de la madera en términos de su volumen y su efecto sobre las características de la madera. Es el constituyente principal de las células vegetales ya que representa entre 43 y 47% en maderas de coníferas y entre 42 y 44% en maderas de frondosas (Aitken y col., 1988). Además, se puede estimar

que la celulosa que constituye un tercio del total del material producido de origen botánico que dispone el hombre. Se ha demostrado que está presente en todas las plantas superiores, en algas, y algunos de los hongos (Panshin y Zeeuw, 1970).

La celulosa (Figura 2.2) es un polímero lineal formado por unidades de β -D-glucopiranosa unidas entre sí por enlaces β -1-4-O glucosídicos. Dos unidades de glucosa adyacentes se unen eliminando una molécula de agua entre los grupos hidroxilo del C1 y el C4 de la otra unidad. El grado de polimerización de la celulosa en la madera está comprendido entre 7000 y 10000. La unión de estas macromoléculas se produce mediante enlaces de hidrógeno y alterna la sucesiva formación de regiones cristalinas, inaccesibles a los reactivos y de regiones amorfas. La fracción amorfa de la celulosa, en la que la disposición de las moléculas está más o menos desordenada, es la más accesible al agua y a los agentes químicos, y es donde se inician las reacciones químicas (Alaejos, 2003).

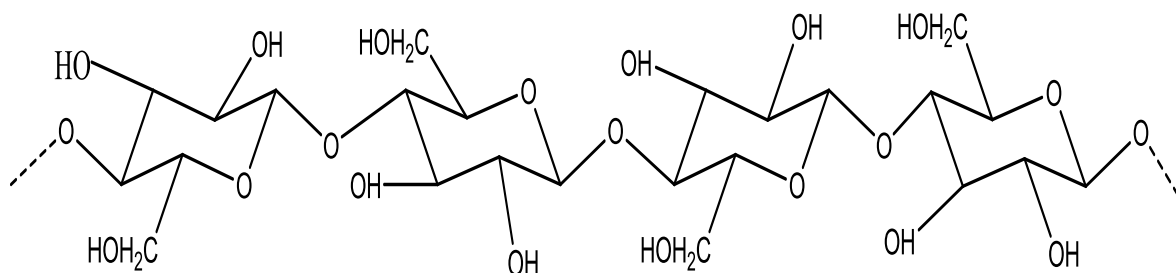


Figura 2.2 Cadena de celulosa.

2.2.2.2 Hemicelulosa

Las hemicelulosas constituyen del 35 al 50 por ciento de los polisacáridos en la sustancia de la pared celular y del 20 al 35 por ciento del total de peso seco de la pared. Las hemicelulosas, también llamadas poliosas, son polisacáridos más complejos que la celulosa ya que son químicamente heterogéneos. La fracción hemicelulósica representa entre un 25 y 30% en especies coníferas y entre 20% y 43% en frondosas (Aitken y col., 1988). Las cadenas de hemicelulosas presentan grados de polimerización medios de 150, estando constituidas principalmente por pentosas y hexosas, a las que se unen los ácidos urónicos y

las deoxi-hexosas (Rodríguez, 2006). La Figura 2.3 muestra las fórmulas químicas de los sacáridos más frecuentemente encontrados en las hemicelulosas.

Las cadenas de hemicelulosas más importantes en las frondosas son los xilanos, formados por polimerización de unidades de xilosa mediante uniones de tipo 1-O-4 y, para las especies coníferas, los glucomanosos, que se forman por polimerización de unidades de glucosa y manosa, con una relación de 3 unidades de manosa por una unidad de glucosa. (De la Macorra, 2004).

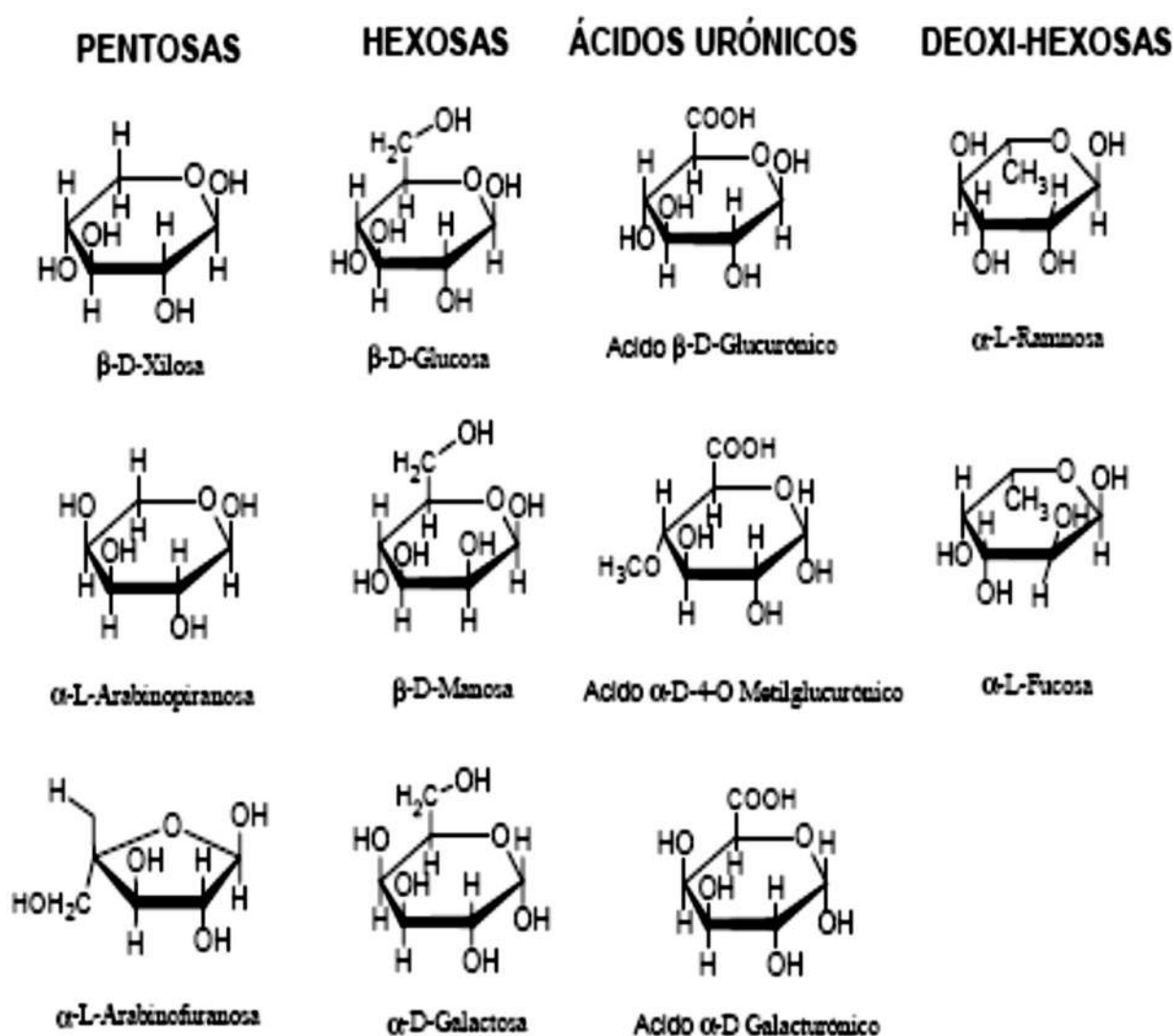


Figura 2.3. Monosacáridos componentes de las hemicelulosas (Fengel y Wegener, 1984).

2.2.2.3 Lignina

La lignina es el segundo constituyente principal de los vegetales, representando entre 25% y 33% en especies coníferas y entre un 18% y un 34% en frondosas (Aitken y col., 1988).

Es un polímero aromático formado por la condensación oxidativa de precursores fenólicos, muy ramificado y amorfo. La lignina es un componente característico de la pared celular de las plantas vasculares, donde se forma por polimerización oxidativa de tres alcoholes *p* hidroxicinamílicos: alcohol *p*-cumarílico (4-hidroxicinamílico) o *p* - cumarol, alcohol coniferílico (4-hidroxi-3-metoxicinamílico) o coniferol y alcohol sinapílico (4-hidroxi-3,5-dimetoxicinamílico) o sinapol, dando lugar a una red tridimensional con diferentes tipos de enlaces (Rodríguez, 2006).

Los monómeros que componen las moléculas de lignina mayoritariamente, incluyen unidades de fenilpropano en su estructura mostrados en la figura 2.4. En las coníferas son en su gran mayoría del tipo guayacilpropano, con el grupo fenólico en forma eterificada o en forma libre. En frondosas, las unidades fenilpropano son del tipo siringilpropano y guayacilpropano. Tanto para coníferas como para frondosas, aparecen también unidades del tipo *p* - hidroxifenilpropano, pero en muy poca cantidad. Estas unidades son, sin embargo, relativamente frecuentes en la lignina de las plantas herbáceas (Zarra y Revilla, 1993).

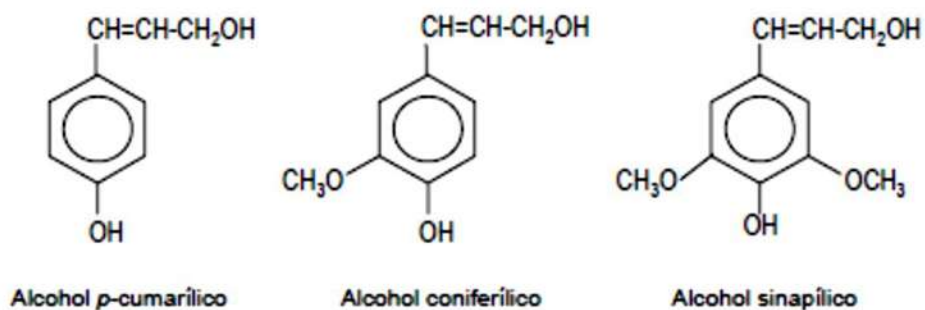


Figura 2.4. Alcoholes *p*-hidroxicinamílicos

La mejor forma de comprender la complejidad estructural de la lignina es a través del examen de su biosíntesis (Higuchi, 1997). La lignina de las coníferas es la más sencilla al estar formada únicamente por unidades de tipo guayacilpropano (G) formadas a partir del alcohol coniferílico. Sin embargo, la complejidad de las ligninas producidas por las

angiospermas leñosas y herbáceas, aumenta progresivamente al incluir también unidades H *p*-hidroxifenilpropano (H), y siringilpropano (S) derivadas de los otros dos alcoholes *p*-hidroxicinámicos. En la figura 2.5 se observan las ligninas GS y HGS respectivamente, (Rodríguez, 2006).

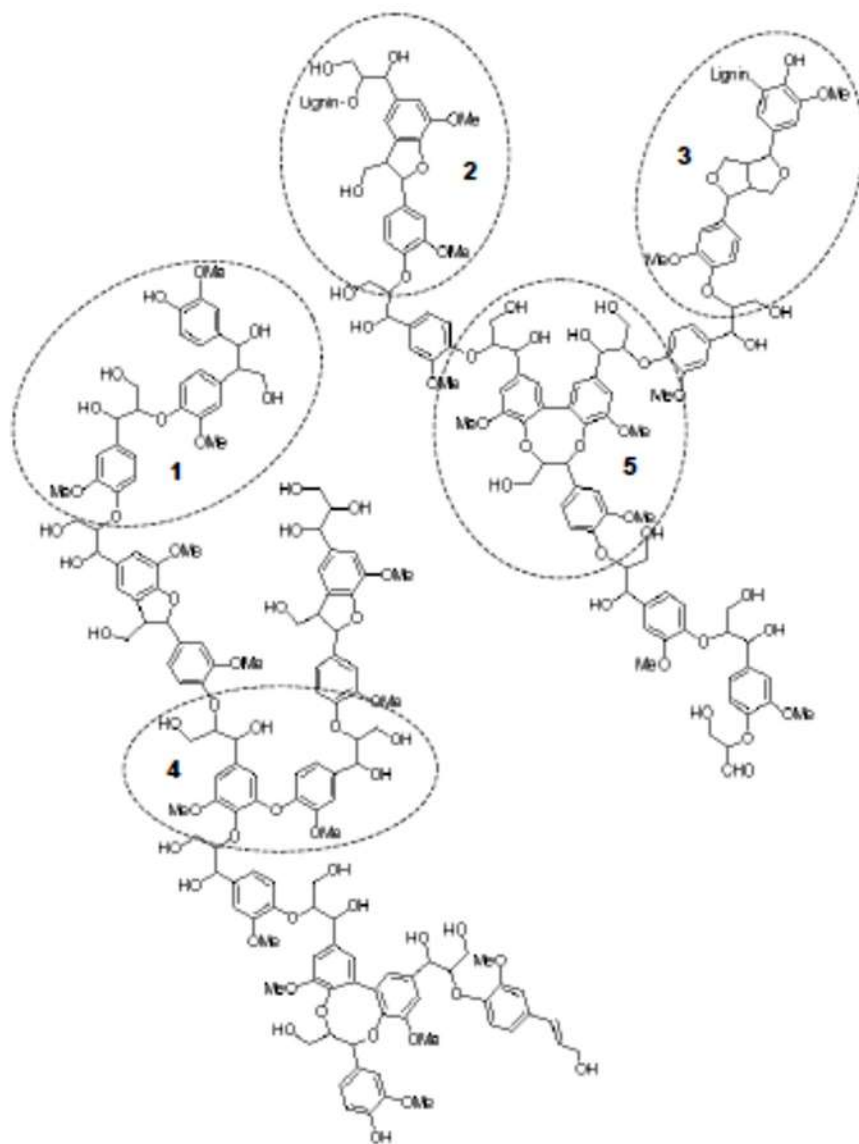


Figura 2. 5. Estructura química de la lignina. Modelo para la lignina de coníferas formada por polimerización deshidrogenativa del alcohol coniferílico en el que se muestran las correspondientes unidades guayacilpropano formando diferentes tipos de subestructuras: **1**) [G] éter guayacilglicerol- β - arílico; **2**) [H] fenilcumarano; **3**) pinorresinol; **4**) éter difenílico; y **5**) dibenzodioxocina. La estructura **1** es la más frecuente, ya que 50-60% de las unidades de la lignina están unidas por enlaces β -O-4 (Adler, 1977). Mientras que **1-4** son estructuras diméricas, la estructura **5**, recientemente descrita (Karhunen *et al.*, 1995), es una estructura trimérica en la que los grupos OH de un bifenilo fenólico forman dos enlaces éter con los OH de los carbonos α y β de la cadena lateral de una tercera unidad (Tomada de Rodríguez, 2006).

2.2.2.4 Compuestos extraíbles

La biomasa vegetal incluye también una fracción de bajo peso molecular soluble en solventes orgánico que engloba diferentes compuestos lipofílicos y polares (Hillis, 1962; Fengel y Wegener, 1984; Rowe, 1989; Sjöström, 1993). Cabe mencionar que una de las principales funciones de los compuestos extraíbles es la protección de la planta contra patógenos. La baja degradabilidad de muchos de estos compuestos contribuye a este fin, pero también origina problemas en ciertos aprovechamientos industriales de la biomasa vegetal que se describen a continuación.

La cantidad y la composición de los extractos varían según la especie considerada. Entre ellos se encuentran los taninos, más abundantes en las frondosas, cuya estructura química participa en la coloración de la madera, y los terpenos y terpenoides, polímeros del isopreno, que contienen funciones ácidas carboxílicas, ácidos resínicos, que se encuentran principalmente en las coníferas (Ligero y Vega, 2004)

Otro grupo de extractos de la madera son los ácidos grasos, compuestos por una cadena hidrocarbonada, saturada o no, con una función carboxílica terminal. En la madera se encuentran principalmente en forma de ésteres del glicerol, pudiéndose extraer con disolventes orgánicos, como la acetona, éter etílico o éter de petróleo (Panshin y Zeeuw, 1970).

2.2.2.5 Compuestos minerales

La cantidad de materia inorgánica es pequeña (generalmente menos de un 1% del total de la madera), pero indispensable para el crecimiento del árbol. Los principales elementos de la materia mineral de la madera son el calcio, el potasio y el magnesio, seguidos, en menor cantidad, de manganeso, sodio, fósforo y cloro. Los llamados elementos traza, presentes en concentraciones inferiores a 50 ppm, son el aluminio, el hierro, el zinc y el cobre, entre otros (De la Macorra, 2004; Rodríguez, 2006; Ligero y Vega, 2004).

2.3 OBTENCIÓN DE LIGNINA

Generalmente la lignina se extrae a partir de diferentes técnicas de pulpeo y, recientemente, en el proceso de producción de bioetanol, como un subproducto de bajo precio en grandes

cantidades. Las ligninas técnicas se distinguen en dos categorías (Gosselink y col., 2004), por un lado, ligninas comerciales con azufre en su contenido que incluyen los lignosulfonatos y la lignina Kraft existentes desde ya hace mucho tiempo y cuya producción es la más elevada. Estas ligninas convencionales mayoritariamente usadas en la industria se obtienen de coníferas. La segunda categoría incluye ligninas sin azufre en su composición, obtenidas a través de diferentes procesos y la mayoría de ellas aún no están comercializadas: Lignina del proceso sosa, ligninas organosolv, ligninas del proceso de explosión de vapor, lignina de hidrólisis de la biomasa, principalmente de la producción de bioetanol. En este último grupo, sólo la lignina del proceso sosa estaría disponible para su comercialización a medio plazo. La producción de bioetanol para reemplazar los carburantes de origen fósil, en un futuro próximo, hace de esta lignina un material potencialmente importante para diferentes usos. Estas ligninas proceden de madera y plantas anuales (El Mansouri, 2007).

2.3.1 MATRIZ LIGNOCELULÓSICA

La madera forma parte de la biomasa natural y residual (ver cuadro A-1, anexo) y en su descripción íntima es un complejo de sustancias naturales organizadas química y estructuralmente. La lignocelulosa (celulosa, hemicelulosa y lignina) es el principal y más abundante componente de la biomasa producida por la fotosíntesis (biomasa natural), anualmente se forman 200,000 millones de toneladas en el mundo (Ragauskas y col., 2006).

La lignina y la holocelulosa (celulosa y hemicelulosas) son recursos importantes, porque de ellos se obtienen diversos productos. De la primera se realizan investigaciones en todo el mundo para tratar de obtener productos (a partir de la lignina sulfonada de los procesos de obtención de pulpa para papel) de valor comercial, mediante su degradación a compuestos de bajo peso molecular; de la segunda, es posible adquirir azúcares que servirían en la generación de biocombustibles, y su uso más distinguido como pulpa para papel (Campos, 2011).

La celulosa (componente principal de la lignocelulosa), es un polímero de D-glucosa unida por enlaces glucosídicos β (1-4) que se estructuran en largas cadenas lineales llamadas

microfibrillas unidas por puentes de hidrogeno y fuerzas de Van der Waals intramoleculares a estos enlaces se vinculan las hemicelulosas, que se describen como un polímero complejo de heteropolisacáridos formado por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas ramificadas y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico, los azúcares están unidos por enlaces β (1-4) y ocasionalmente por enlaces β (1-3) (Pérez, y col., 2002; Ovando y Waliszewski, 2005).

La lignina también se encuentra unida covalentemente a las hemicelulosas y a la celulosa, la figura 2.5, ejemplifica la formación del llamado complejo lignina-holocelulosa (por esta unión deben el nombre de lignocelulosa). Existen al menos 3 tipos de estas uniones entre estos biopolimeros: uniones éter, éster y fenil glucosídico. La composición monomérica, así como el tipo de enlaces entre ellos y su organización en la macromolécula varía entre las diferentes especies. En las gimnospermas, los restos guayacilo y los enlaces aril-glicero- β -arileter son los más abundantes, mientras que en las dicotiledóneas son abundantes los restos guayacilo y sinapol, y en monocotiledóneas aparecen cantidades considerables de restos cumarol. Su presencia en las paredes celulares secundarias, promueve el desplazamiento del agua debido a su carácter hidrofóbico, aumentando tanto la resistencia química como física y la rigidez de las mismas. Es especialmente abundante de 20-30 % del peso de la pared en células conductoras como vasos xilemáticos, y estructurales como fibras, con engrosamiento secundario (Zarra y Revilla, 1993).

La lignina se forma de tres componentes fenólicos principales: alcohol coniferílico o guayacil (G), alcohol sinapilico (S).y alcohol p- hidroxifenil o cumarilico (H). La lignina se sintetiza por polimerización de estos componentes y su proporción dentro de la lignocelulosa varía entre las diferentes especies vegetales, y los tejidos y la pared celular, en la figura 2.6 se puede apreciar la organización de los componentes de la matriz lignocelulósica. Estructuras de celulosa, hemicelulosa y lignina forman las llamadas microfibrillas, que se organizan en macrofibrillas que intervienen en la estabilidad estructural en la pared celular vegetal (Cuervo y col., 2009)

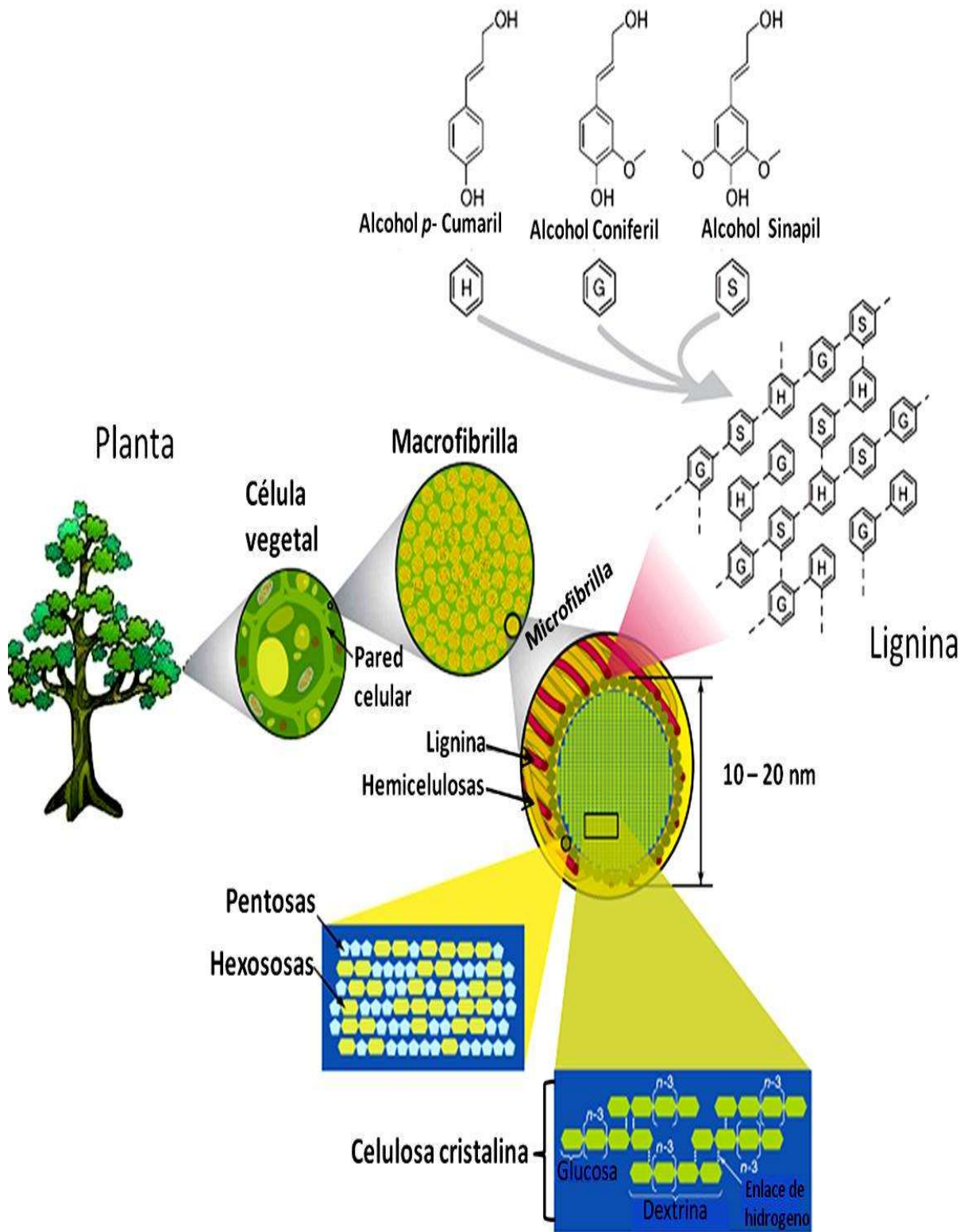


Figura 2.6. Estructura de la lignocelulosa. Vinculación entre los componentes básicos del cuerpo leñoso, la celulosa, la hemicelulosa y la lignina forman estructuras llamadas microfibrillas, organizadas en macrofibrillas que regulan la estabilidad de la pared celular de las plantas (Tomada de Rubin, 2008).

2.3.2. FUNCIONES DE LA LIGNINA EN LA PLANTA

La lignina es un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado formado por alcoholes aromáticos, que en la madera realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas. Por ejemplo, posee un importante papel en el transporte interno de agua, nutrientes y metabolitos. Proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre las células de la madera, creando un material que es notablemente resistente a los impactos, compresiones y flexiones. Realmente, los tejidos lignificados resisten el ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular (Aro y col., 2005).

La proporción de los precursores de la lignina varía entre los grupos taxonómicos. La lignina de coníferas se forma mayoritariamente a partir de unidades guayacilo (alcohol coniferílico), mientras que en las frondosas la lignina se sintetiza a partir de alcoholes coniferílicos y sinapílicos (unidades guayacilo y siringilo, respectivamente). La proporción de lignina en cada una de las capas de la pared celular vegetal es variable, siendo más abundante en la laminilla media y en la pared celular primaria, disminuyendo gradualmente su contenido hacia el lumen. En las maderas frondosas, la lignina presente en la pared celular secundaria formada por fibras y radios leñosos contiene principalmente de tipo siringilo y de tipo guayacilo en los vasos, mientras que en la pared primaria y laminilla media es del tipo siringilo y guayacilo (Fergus y Goring, 1970).

2.3.2.1 BIOSÍNTESIS DE LA LIGNINA

El proceso de biosíntesis, que consiste esencialmente en reacciones de acoplamiento radical, a veces seguido por la adición de agua y por los grupos hidroxilo fenólicos, conduce a la formación de polímeros tridimensionales que carecen del habitual orden y repetición de unidades, como el caso de otros polímeros naturales como la celulosa y las proteínas. Tiene una variabilidad en la composición estructural y una irregularidad en el ordenamiento de sus constituyentes. Lo cual genera un gran desafío por lograr su descripción exacta como biopolímero natural o protolignina (Terashima y Fukushima, 1989)

Las ligninas se forman a partir de derivados glucosidados de los alcoholes trans-cumarílico, trans-coniferílico. Estos compuestos son incorporados en diferentes cantidades, según el nivel de evolución alcanzado por los vegetales. En general, los organismos más primitivos son ricos en alcohol coniferílico, y con la evolución aumenta la proporción de alcohol cumarílico y sinapílico en las ligninas. Las proporciones relativas de estos alcoholes parecen estar influenciadas, en cierta medida, por la relación auxina / giberelina, presente en el tejido vegetal (Harkin, 1973).

La polimerización de la lignina se inicia por la oxidación de los grupos fenilpropano hidroxilo fenólico. Freudenberg y Neish (1968), demostraron que los precursores de la lignina se someten a dimerización a través de deshidrogenación enzimática, que se inicia con una transferencia de electrones y los rendimientos estabilizados por resonancia de radicales fenoxi. La figura 2.7, muestra un ejemplo de radical fenoxi formado a partir de alcohol coniferílico y sus formas de resonancia. La estabilización del radical se produce mediante el acoplamiento a otro radical en cualquiera de las posiciones de los electrones no apareados (Sarkanen y Ludwig, 1971)

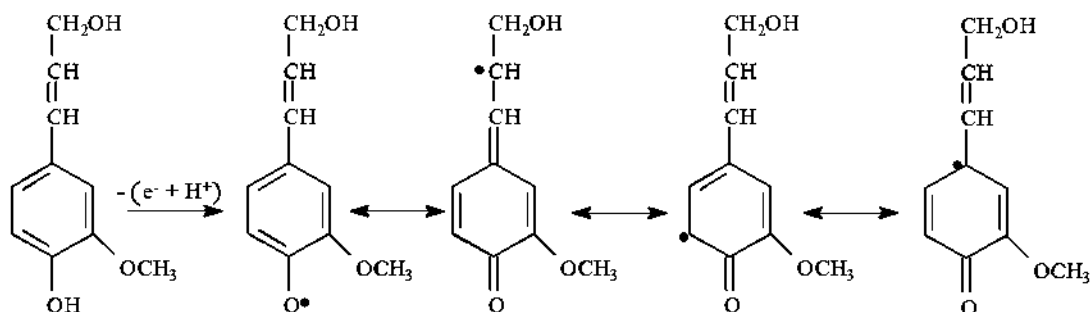


Figura 2.7 Formación de radicales fenoxi a partir del alcohol coniferílico y sus formas de resonancia en la biosíntesis de ligninas (Argyropoulos y Menachem, 1997).

Los radicales libres de los monolignoles pueden experimentar reacciones de acoplamiento, produciendo una variedad de dímeros llamados dilignoles. La combinación de los radicales monoméricos a través del acoplamiento β -O-4 y β -5 daría lugar a un polímero lineal. Sin embargo, la ramificación del polímero puede tener lugar a través de un ataque nucleofílico posterior por el agua, alcoholes o grupos hidroxilo fenólicos en el carbono bencílico de la

metil quinona intermedia (metilados de quinona y sus derivados son componentes comunes de los sistemas biológicos. Son reactivos intermediarios involucrados en el proceso de lignificación, creación de polímeros complejos de lignina en los árboles). Los dilignoles entonces sufrirán polimerización más rectamente, en lugar de combinar uno con el otro. La Figura 2.8 muestra un ejemplo de polimerización rectamente durante la biosíntesis de la lignina (Barton, 1988).

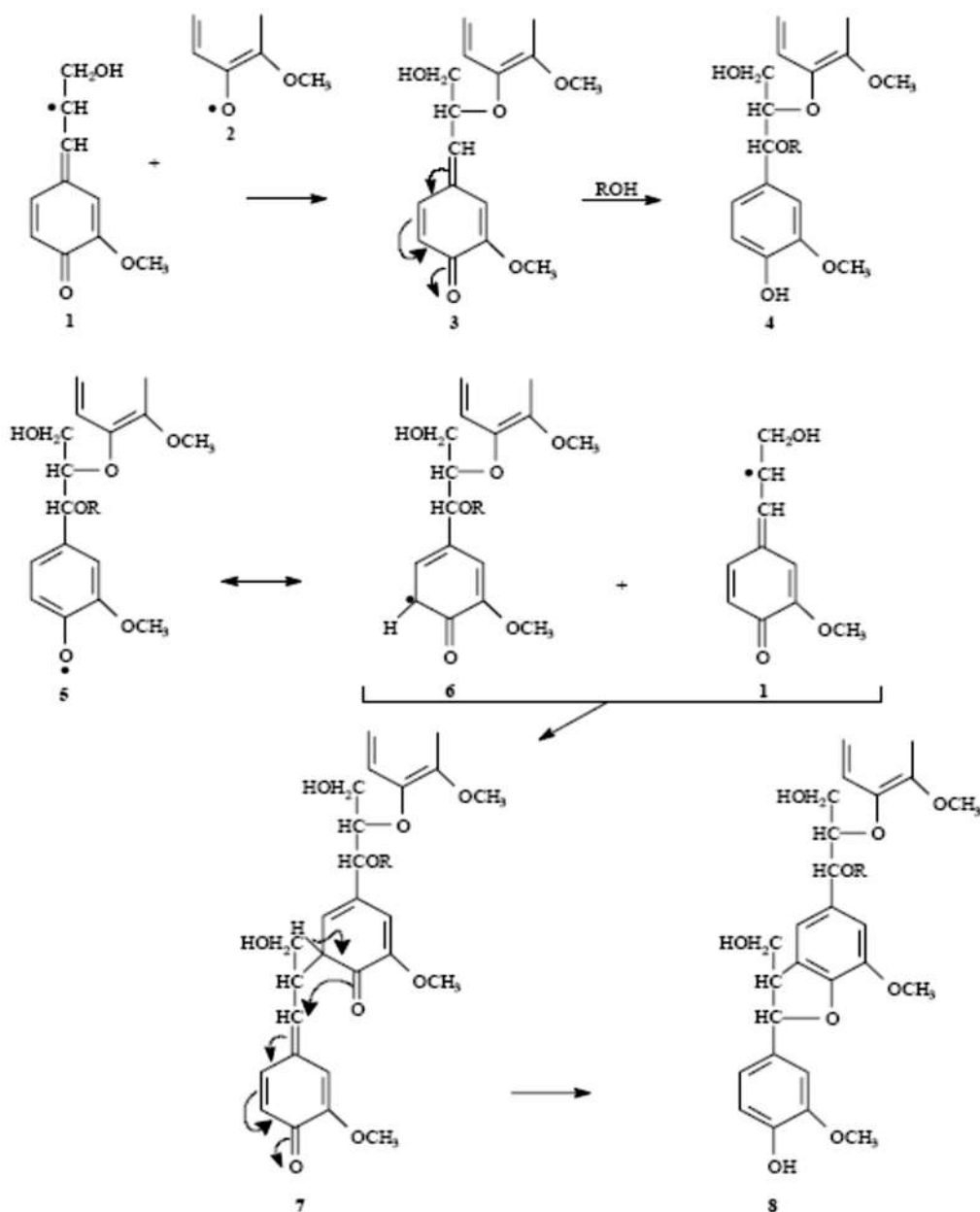


Figura 2.8. Polimerización recta durante la biosíntesis de la lignina (Barton, 1988).

Piñol y Palazón (1993), resumen la biosíntesis de las ligninas en 5 etapas:

1.- Liberación de los alcoholes libres de sus glucósidos, por acción de β -glucosidasas.

2.- Sobre los grupos p-hidroxi no sustituidos de los alcoholes actúan peroxidadas que forman O-radicales y sus C-radicales mesómeros.

3.- Los radicales se unen entre ellos y a alcoholes cinámicos, desarrollándose una serie de reacciones en cadena que conducen a la formación de polímeros de alto peso molecular.

4.- Los grupos hidroxilos libres de los polímeros se unen a restos de azúcar de las moléculas de celulosa de la pared, quedando fijados a su estructura.

5.- Por último, los grupos hidroxilo libres son metilados o esterificados con ácidos sinámicos hidroxilados y metoxidados con ácidos benzoicos.

2.3.2.2 TIPOS DE ENLACES Y ESTRUCTURAS DIMÉRICAS

Las uniones entre monómeros (precursores) dan lugar a una estructura tridimensional, aunque la variedad de uniones es amplia, se pueden diferenciar dos tipos: uniones de tipo éter (Figura 2.9) y uniones carbono-carbono (Figura 2.10). La frecuencia encontrada de este tipo de uniones se muestra en la Tabla 2.1

Uniones éter: se diferencian principalmente dos tipos, uno de ellos basado en la unión de la cadena de propano de un monómero de la lignina a un átomo de carbono del anillo bencénico de otra unidad fenilpropano, la unión más corriente de este tipo es la β -O-4. La unión α -O-4 es menos frecuente pero más fácil de romper. El otro tipo lo constituyen las uniones entre dos átomos de carbono de dos anillos bencénicos diferentes, como por ejemplo la unión 4-O-5.

Uniones de tipo carbono-carbono: más difíciles de romper que las uniones éter, incluyen las uniones de dos cadenas alifáticas (del tipo β - β), las debidas a la unión de un carbono de un anillo bencénico con el de una cadena alifática de otra unidad (uniones β -5 o β -1) y las uniones entre carbonos de anillos bencénicos (unión 5-5).

UNIONES	CONÍFERAS*	LATIFOLIADAS**
	%	%
β -O-4	44-55	62-65
α -O-4	6-10	6
β -5	9-16	5-6
β -1	2-10	2-15
5-5	6-11	2.3-4.5
4-O-5	3-4	1.5-6.5
β - β	2-14	7.5
γ -O- α	10-20	-
γ -O-4	2	-

Tabla 2.1: Frecuencia de los distintos tipos de enlace encontrados en la lignina (por cada 100 unidades fenil propano). * Erikson y col. (1973), Sakakibara (1980), Glasser y Glasser (1981), ** Larsson y Miksche (1971), Nimz (1974).

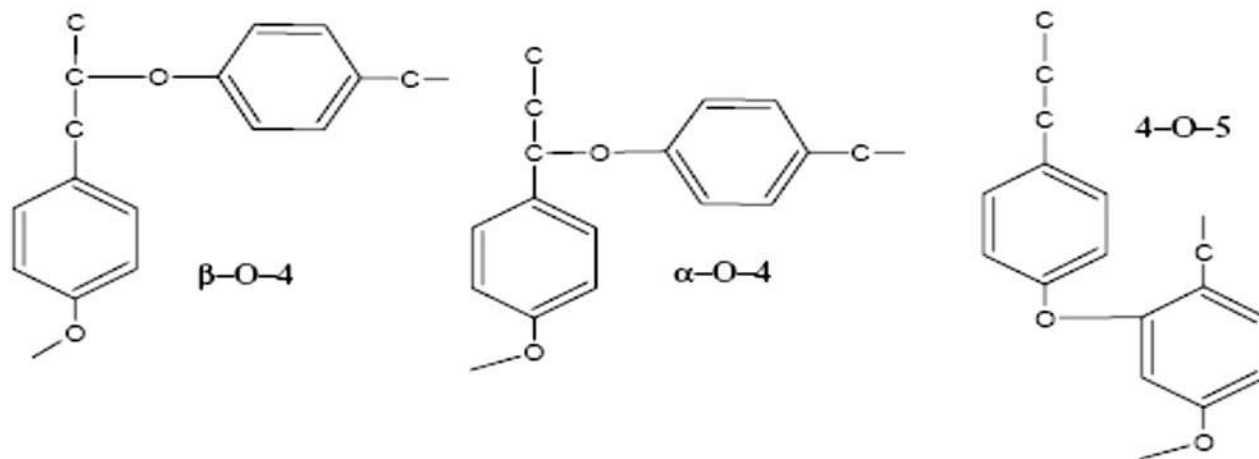


Figura 2.9. Uniones éter encontradas en moléculas de lignina (De la Macorra, 2004).

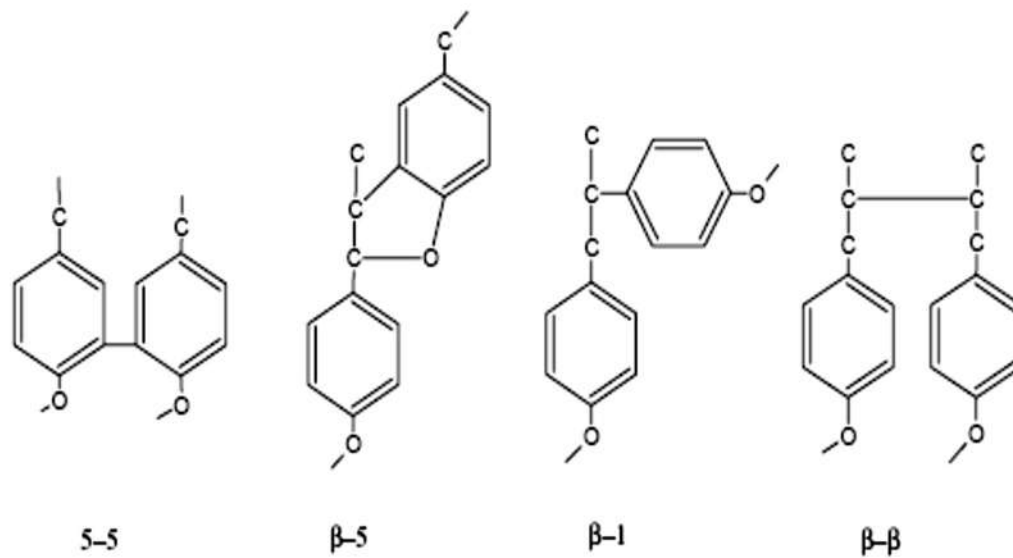


Figura 2.10. Uniones carbono-carbono encontradas en moléculas de lignina (De la Macorra, 2004).

3.- ANTECEDENTES

El mundo asiste a un déficit de materias primas, particularmente apremiante en el sector energético, agravado por las desfavorables implicaciones ambientales derivadas de una cultura de consumo asentada en la explotación de recursos no renovables. El camino hacia un desarrollo sostenible y de renovabilidad de los recursos pasa por la búsqueda/utilización de nuevas fuentes de recursos, productos químicos y de consumo, donde la biomasa lignocelulósica, se revela como una fuente “necesaria” de materias primas dada su ubicuidad, disponibilidad y carácter “poco contaminante”. Ante el declive de las fuentes de combustibles fósiles, está reconocida como la mayor fuente de energía renovable en el mundo (Ozcimen y Karaosmanoglu, 2004; Jefferson, 2006; Semelsberger y col., 2007). Desde el punto de vista científico el problema radica en que no resulta fácil llevar a cabo la degradación y separación de las sustancias que la conforman, pues la Naturaleza “hizo la biomasa muy resistente” y “enseñó” a esos materiales a soportar el ataque de hongos, bacterias, microbios y otros agentes agresores (Campos, 2011).

3.1 PROCESOS DE OBTENCIÓN DE LIGNINA

Anselme Payen (1838) citado por Sjöström (1981), menciona que mediante las observaciones en los procesos donde se trataba a la madera con ácido nítrico concentrado, había un material fibroso al que llamo “Celulosa” y también contenía otros polisacáridos (hemicelulosas). Por otro lado el material disuelto tenía un alto contenido de carbono en comparación con el material fibroso y, en 1865, fue llamado “Lignina” por F. Schulze, quien derivó el nombre de “*lignum*” que en latín significa madera.

La investigación química de la lignina lleva más de 100 años, para lograr revelar su estructura exacta y comprender sus propiedades fisicoquímicas, las cuales involucran conocer la permeabilidad y estabilidad dimensional de la madera, mejoramiento y desarrollo de procesos de manufactura de pulpa, papel (Glennie y McCarthy, 1980), bioetanol y otros productos, además de marcar nuevas trayectorias hacia la completa utilización de la lignina.

3.1.1 LIGNINA KLASON

Peter Klason (1907) citado por Sjöström (1981), propone un método con ácido sulfúrico al 72%, que remueve los polisacáridos de la madera por hidrólisis y extrae la lignina total. Sin embargo, la hidrólisis también afecta la estructura de la lignina por lo que solo representa la medida cuantitativa de la lignina insoluble en ácido y no es adecuada para el estudio de las estructuras de lignina. y para dicho estudio se recurre a algunas otras procesos como los biológicos o tratamientos Björkman (lignina de madera molida, MWL).

Fengel y Wegener (1984) mencionan que el proceso Klason (lignina Klason), se puede catalizar en beneficio de la hidrólisis de la holocelulosa, siendo uno de ellos el ácido clorhídrico (lignina Halsen) ó el ácido bromhídrico (lignina Runkel), estas y otras combinaciones se pueden apreciar en la tabla A – 4.

3.1.2 LIGNINA KRAFT

De acuerdo a Puron (1963), citado por López (1999), en el proceso Kraft se pretende remover selectivamente los constituyentes no fibrosos y solubles en los reactivos químicos alcalinos o ácidos, principalmente la lignina la cual compacta y une a las fibras. La lignina residual en la pulpa varía de 2 a 5%, permitiendo así el uso de menos reactivos para la etapa de blanqueo de pulpa.

3.1.3 LIGNINA ORGANOSOLV

Kleinert y Taenthal (1931) citados por Prabhakar (2009), son los pioneros en implementar la utilización de disolventes orgánicos como agentes fraccionantes de la matriz lignocelulósica, utilizando etanol-agua como deslignificante. Desde entonces, una variedad de disolventes orgánicos han sido propuestos, por lo que los métodos Organosolv han despertado un interés creciente en las últimas décadas. En los años 70 la compañía General Electric desarrollo pretratamientos con etanol para obtener biocombustibles (Yonghao y Van, 1996).

Se han utilizado numerosos disolventes como medios de cocción: alcoholes, ácidos orgánicos, aminas, ésteres, etc (Rodríguez y col., 1998). Destaca la atención puesta en el etanol y el metanol (Katzen y col., 1980; Paszner y col., 1987; López Urquiza, 1999;

Tellez, 2008). El interés de estos alcoholes se justifica por las buenas características de las pastas resultantes, por sus bajos costes y por su elevada volatilidad, que propician su recuperación. Sin embargo, el mayor inconveniente es la presión que generan en el sistema y su inflamabilidad. El etanol ha sido más utilizado que el metanol debido a su menor toxicidad y volatilidad.

Los tres procesos organosolv más desarrollados y que han llegado a operar a escala de planta piloto o mayor son el Alcell, el Organocell y el ASAM.

El proceso Alcell. Es un método autocatalizado (sin aditivos) ácido que utiliza como disolvente etanol en disolución acuosa al 50 % en peso. La temperatura de cocción varía entre 190 y 200 °C (Lora y Aziz, 1985; Williamson, 1987; Petty, 1989; Harrison, 1991; Pye y Lora, 1991; Lora y col., 1992). En estas condiciones se pueden conseguir pastas con rendimientos superiores a los de los procesos convencionales y con viscosidades aceptables. El disolvente se recupera por rectificación del licor con previa precipitación (por dilución con agua) de la lignina, que se obtiene como subproducto. Otros subproductos de la rectificación son el furfural y una disolución rica en azúcares (Muurinen, 2000).

El proceso Organocell. Es el que ha logrado mayor grado de desarrollo. Se comenzó en 1979 con una pequeña planta piloto, donde se verificó la idoneidad del medio de cocción, que se amplió en 1982 (Dahlmann y Schroeter, 1990). En la actualidad, esta planta, que ha pasado por una serie de vicisitudes, incluida una explosión, se encuentra cerrada por problemas financieros. El proceso se lleva a cabo en dos etapas: la primera, en la que se disuelve el 20 % de lignina con metanol al 50 % en volumen y a 180 °C, y la segunda, que consiste en una cocción a 165 °C con metanol al 30 % en volumen, al que se añade hidróxido sódico y antraquinona para mejorar la deslignificación (Feckl y Edel, 1987; Young, 1992). En una fase posterior, este proceso evolucionó hacia una única etapa, la segunda. El sistema de recuperación del álcali pasó a realizarse por combustión del residuo de la rectificación del metanol, en lugar de por electrodiálisis, que implicaba la precipitación simultánea de la lignina (Muurinen, 2000).

El proceso ASAM (*Alkaline Sulphite Process with Addition of Anthraquinone and Methanol*). Es una variante del proceso al sulfito alcalino con antraquinona, potenciado mediante la adición de metanol a la lejía (30 % en volumen). Opera a temperaturas entre 170 y 180°C. Presenta un sistema de recuperación bastante complejo y muy poco rentable,

a semejanza del circuito de recuperación del método convencional en que se basa. Existe una variante que utiliza etanol en lugar de metanol, con resultados similares (Kirci y col., 1994).

En los últimos 20 años se han desarrollado varios proyectos con el único fin de mejorar y reemplazar los procesos convencionales, a continuación se mencionan los proyectos de tecnología Organosolv más recientes.

Nava (1993) refiere su trabajo al uso del proceso Organosolv modificado en una sola etapa para la obtención de pulpa. El mejor rendimiento lo obtuvo a una temperatura de 170°C.

López (1999) plantea la optimización de las condiciones de obtención de pulpa organosolv a partir de *Pinus martinezii* Larsen. Basándose en un proceso de dos etapas, en la primera la astilla se somete a un cocimiento con etanol-agua relación 1:1, durante 20 minutos a 170°C; antes de continuar con la segunda etapa se recupera el etanol, se continúa en la misma astilla añadiendo NaOH referido en porcentaje de acuerdo al uso final de la pulpa, es decir para pulpa blanqueada (papeles de escritura e impresión con No. de Kappa 21.11): 18.41% NaOH, 115 minutos de digestión a 171.59°C, y para papeles de alta resistencia (No. de Kappa 51.20): 11.59% NaOH, 115.23 minutos de digestión a 171.59°C.

Téllez (2008) en su trabajo para la generación de pulpa celulósica a partir de la madera de *Mangifera indica* L., con el método Organosolv modificado utiliza como reactivo hidróxido de sodio en una solución de metanol-agua; dicho método se puede llevar a cabo en dos etapas (extracción del metanol y pulpeo) o en una sola (sin aislar el metanol). Para pulpas con alta resistencia mecánica presentando un No. de Kappa de 69.53, viscosidad de 15.47, se requiere de las siguientes condiciones de operación: 11.59% de NaOH (respecto a la madera base seca), 115.23 minutos de cocción a 178.41°C. Esta madera no presenta buen rendimiento si se genera mayor deslignificación.

3.1.3.1 LIGNINA ACETOSOLV

Este método ha sido aplicado tanto a maderas blandas como a duras, e incluso a material no leñoso, en sistemas catalizados mediante la adición de ácidos minerales (Davis y col., 1986; Neto y Robert, 1992) y en sistemas no catalizados (Abad y col., 1999; Parajó y col., 1993). En el desarrollo de procesos de pasteado sin azufre para producir pastas blanqueadas ha

sido alentado por la creciente preocupación en relación con el impacto ambiental ocasionado por los procesos tradicionales. Entre las características más interesantes de este proceso, además de las relacionadas con la reducción del impacto ambiental, los bajos costes de inversión y la posibilidad de utilizar plantas industriales de pequeño tamaño, se citan la aplicabilidad a diferentes materias primas, incluidos los materiales no madereros, y la buena blanqueabilidad de las pastas (García y col., 2004).

Dos de los trabajos recientes de aplicación del método Acetosolv y con alta deslignificación y uno de ellos con pre – hidrólisis se presentan a continuación.

Ligero y Vega (2004) consideran como variables de operación en el proceso Acetosolv, las concentraciones del ácido acético y del catalizador, así como el tiempo de cocción, para la obtención de pulpa para papel o derivados de celulosa de interés industrial. Trabajaron con una variación de tiempo de cocción de 60 a 180 minutos, el porcentaje en peso de ácido acético en el licor de cocción varió entre 60 y 95% y el porcentaje en peso de ácido clorhídrico en el licor de cocción entre 0.05 y 1.5%. Estableciendo el tiempo de cocción de 180 minutos, la concentración en peso del ácido clorhídrico de 0.15% y, la concentración del ácido acético (95%), siendo esta última la variable que más influencia tiene en el proceso, el descenso de este parámetro genera un ascenso de la lignina residual. Este método es muy eficaz en la deslignificación de la corteza del *Miscanthus sinensis*, pudiendo obtenerse pulpas con valores de lignina residual Klason inferiores al 1% y con rendimientos de pulpa en torno al 50–53%, lo que da un porcentaje de eliminación de lignina del 98% respecto a la lignina total Klason (25.3%).

Prabhakar S. V. (2009). Aplica el método Acetosolv a *Dichrostachys cinérea* (Marabou) para deslignificarla y generar biomasa apta para ser tratada en la producción de bio-etanol. Con las condiciones de operación de: prehidrólisis con ácido sulfúrico al 1.25%, una hora de cocción a 121°C, catalizador ácido clorhídrico al 0.2%; y variando la concentración del ácido acético de 90%, 70% y 50%, obtuvo los siguientes indicadores de deslignificación señalando indicando que a mayor concentración del ácido acético se eliminó más lignina (respecto a la lignina Klason 23.4% lignina peso seco): 91.4%, 67.7% y 49.6%.

3.2 APLICACIONES DE LA LIGNINA

La lignina es uno de los más importantes recursos biológicos de la materia prima de la síntesis de los polímeros ambientalmente compatibles. Las ligninas son derivados de fuentes renovables recursos tales como árboles, pastos y cultivos agrícolas. Alrededor del 30% de los componentes de madera son la lignina. Las ligninas son versátiles en su funcionamiento y no son tóxicas (Hatakeyama y Hatakeyama, 2010).

La necesidad de emplear la lignina como producto para promover su aprovechamiento como materia prima, está alcanzando importancia económica a la par de la celulosa. Se pretende que la lignina influya directamente en la elaboración de productos sintéticos, con el diseño y desarrollo de nuevos materiales termoplásticos biodegradables que sustituyan a la madera sólida por tableros compuestos y a algunos derivados del petróleo, ejemplo de ello es la producción de fenol, materia prima tóxica y costosa, que se puede reemplazar en la producción de resinas, las cuales son a base de este producto (Chapman, 1994; Fritz y col., 1995; Chiellini y Solaro, 1996; Krochta y De Mulder Johnston, 1996; citado por Baumberger, 2001).

De acuerdo a las investigaciones realizadas por Sanjuan (1997), se ha buscado obtener productos de valor comercial a partir de la lignina, mediante su degradación a compuestos (de bajo peso molecular) aromáticos y para usos farmacéuticos. Entre los usos más prometedores que podrá tener la lignina se encuentran los siguientes:

- Producción de resinas fenol-formaldehído.
- Sustituto para adhesivos y aglutinantes.
- Obtención de combustibles líquidos por hidrogenación.
- Dispersante para colorantes y pigmentos.
- Agente de liberación controlada.

Los productos de lignina han empezado a tener una importancia creciente en distintos usos industriales. Sin embargo, de las aplicaciones más prometedoras y vigentes se cuenta con las siguientes:

- Madera líquida. El equipo de científicos alemanes, dirigidos por Norbert Eisenreich, del Instituto para Química tecnológica de Pfinztal, han dado con una sustancia llamada **arboform®**, que es básicamente **madera líquida**. Está derivada de pulpa de madera y puede ser mezclada con un amplio número de materiales para poder crear una alternativa no tóxica al plástico derivado del petróleo. La matriz del arboform® consiste principalmente de lignina, el cual es un producto secundario en el proceso de reducción a pulpa de la celulosa y también es altamente encontrado la producción de biocombustibles. En 2009, bajo la dirección de los ingenieros Pfitzer y Nägele, Tecnar produce unas 275 toneladas de Arboform ®y una gran cantidad de otros polímeros biodegradables y renovables, para aplicaciones tales como muebles, envases para alimentos, altavoces, los juguetes y los paneles del coche, entre otras muchas aplicaciones (TECNARO, 2012).
- Adhesivos. Trabajos recientes han formulado adhesivos a partir de lignina y/o mezclas de la misma con el fin de desplazar los agentes tóxicos en las formulaciones actuales. Por ejemplo se han hecho estudios tratado a la lignina en un medio alcalino y haciéndola reaccionar con un aldehído no tóxico y no volátil como es el glioxal para remplazar el formaldehído (El Mansouri, 2007).
- Carbón activado. El carbón activado es uno de los adsorbentes más ampliamente utilizados y puede producirse a partir de una gran variedad de materiales. La lignina es adecuada para la preparación de carbón activado microporoso debido a su excelente estructura natural y a su bajo contenido de cenizas. Es un material que se caracteriza por poseer una cantidad muy grande de microporos (poros menores a 1 nanómetro de radio). A causa de su alta microporosidad, un solo gramo de carbón activado puede poseer un área superficial de 500 m² o más (Torné, 2006). El carbón activado se utiliza en la extracción de metales, la purificación del agua (tanto para la potabilización a nivel público como doméstico), en medicina para casos de intoxicación, en el tratamiento de aguas residuales, clarificación de jarabe de azúcar, purificación de glicerina, en máscaras antigás, en filtros de purificación y en controladores de emisiones de automóviles, entre otros (Vélez, 2000)

4.-OBJETIVOS

4.1- GENERAL

- Obtener los parámetros del método Acetosolv: la concentración de licor de cocción, cantidad de catalizador y tiempo de digestión; en la obtención de lignina a partir de harina de madera de coníferas.

4.2.- ESPECÍFICOS

- 4.2.1 Liberar los extraíbles de la harina de madera mediante extracción soxhlet sucesiva con hexano y acetato de etilo.
- 4.2.2 Extraer lignina insoluble en ácido en base a la norma D 1106-96 (ASTM, 2001) partir de la harina de madera libre de extraíbles.
- 4.2.3 Determinar el rendimiento de la lignina ácida obtenida.
- 4.2.4 Ensayar pruebas de parámetros para el proceso Acetosolv a partir de harina de madera libre de extraíbles.
- 4.2.5 Determinar contenido de lignina obtenida a partir de los ensayos de parámetros para el proceso Acetosolv.
- 4.2.6 Comparación de rendimiento entre las ligninas obtenidas por el proceso Klason y el método Acetosolv.
- 4.2.7 Evaluar mediante el rendimiento de lignina las modificaciones que mejoran al proceso Acetosolv.

5.- HIPÓTESIS

La complejidad de la matriz lignocelulósica requiere para su separación del empleo de procesos como el Klason, el cual genera una lignina cuantificable pero dañada y modificada químicamente que hidroliza por completo a los azúcares. Para promover la separación de la matriz lignocelulósica, se implementará el ensayo de los parámetros del método Acetosolv: concentración del licor de cocción, cantidad de catalizador y tiempo. Cuyos resultados fundamentarán y optimizarán el proceso de hidrólisis de la matriz lignocelulósica, fomentando la obtención de lignina no degradada con el uso de un proceso que se basa en tecnología limpia desde el punto de vista ambiental.

6.- MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 PREPARACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La madera de coníferas proporcionada por Grupo Papelero Scribe® se obtuvo en forma de astilla, en el diagrama 6.1 se esquematizan las actividades realizadas para promover la obtención de lignina insoluble en ácido. El material se preparó considerando las especificaciones de la norma T 257 cm-02 (TAPPI, 2002), para promover la obtención de lignina insoluble en ácido.

La astilla húmeda se seleccionó, dejándola libre de corteza, partículas ajenas a madera y de hojuelas distintas a las de coníferas (García, 2011). Después de la clasificación se secó a temperatura ambiente durante 24 horas, para posteriormente molerla en el molino MK-20 del laboratorio de química de la madera de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, con capacidad de 20 kg/h. Se obtuvieron 500 gramos de harina de coníferas, con un tamaño de partícula de malla 40.

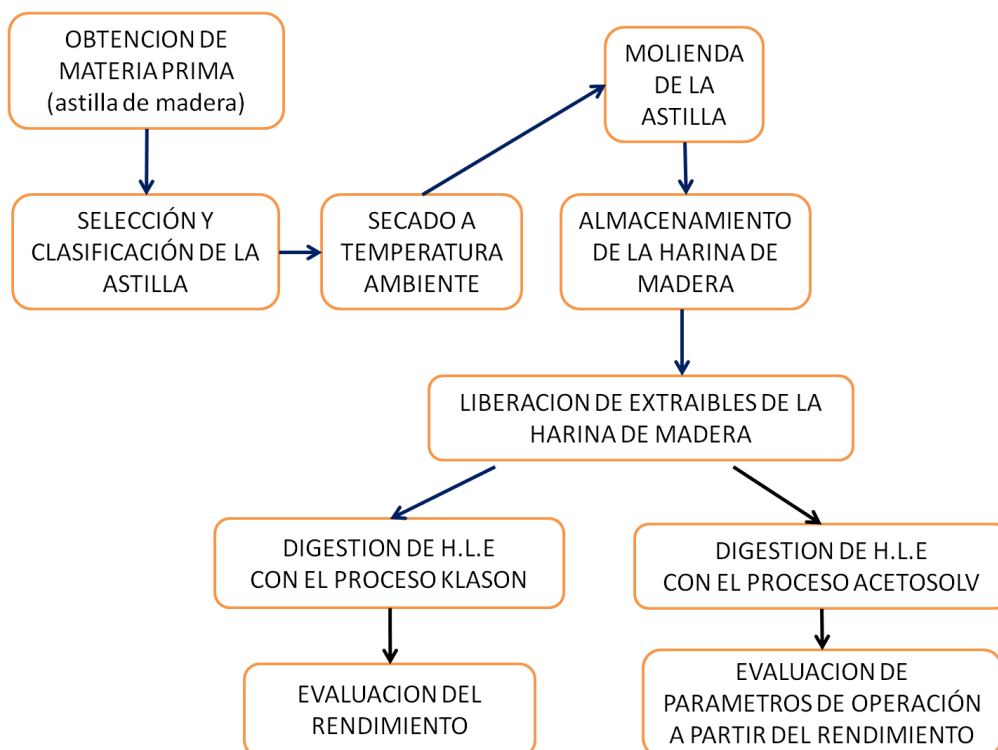


Diagrama 6.1. Actividades de trabajo.

6.2 CONDICIONAMIENTO DE LA HARINA ANTES Y DURANTE LA LIBERACIÓN DE EXTRAÍBLES

6.2.1. Determinación de contenido de humedad

Se realizó el cálculo para determinar el contenido de humedad presente en la harina virgen (antes de pasar por las extracciones) y en la Harina Libre de Extraíbles (H. L. E) después de las extracciones, con las siguientes ecuaciones:

$$\text{CH (harina virgen)} = ((\text{Ph}_1 - \text{Ps}_1) / \text{Ps}_1) * 100 \quad [1]$$

$$\text{CH (H.L.E)} = ((\text{Ph}_2 - \text{Ps}_2) / \text{Ps}_2) * 100 \quad [2]$$

Donde:

CH: Contenido de humedad

Ph₁: Peso húmedo (inicial)

Ps₁: Peso anhidro (peso después de 24 horas en la estufa)

Ph₂: Peso húmedo (después de la extracción)

Ps₂: Peso anhidro (peso después de 48 horas al aire libre y 24 en la estufa)

6.2.2 Liberación de extraíbles a la harina de madera

En este apartado se realizó la liberación de los extraíbles de la harina de madera, con el uso de hexano y acetato de etilo. Los dos solventes se emplearon por separado en cada una de las seis muestras de 15.0 gramos de harina de madera colocados en los dedales, de tal manera que en un tiempo de 12 horas por muestra se logró dejarla libre de extraíbles.

Material

- Espátula
- Dedal o cartucho de celulosa
- Vaso de precipitados de 250 ml
- Tina
- 2 Tubos de extracción Soxhlet
- 2 matraz de extracción Soxhlet
- 2 Condensadores
- Perlas de ebullición
- Hielo
- Pinzas
- 2 Mallas de calentamiento
- Balanza analítica
- Estufa
- Bomba de reflujo
- Harina de madera

Reactivos

- Hexano
- Acetato de etilo

6.2.2.1 Extracción con hexano

Se instalaron 2 equipos soxhlet en serie, en los cuales se colocaron 2 dedales que contenían 15 gramos de harina de madera cada uno de. Con ayuda de las pinzas se ingreso el dedal al tubo soxhlet evitando que se tiren partículas de la harina, con la finalidad de evitar pérdidas de material y no generar un tapón en el sifón. Los dedales deben quedar como se muestra en la ilustración 6.1.



Ilustración 6.1. Montaje en serie de los equipos Soxhlet para la liberación de extraíbles.

Se inició la extracción con hexano por 6 horas, al término de este tiempo se retiró el calentamiento. Una vez frío el solvente, se desmontó el equipo, se retiró el dedal y se dejó secar al aire libre. Después se vuelve a montar el equipo para la extracción con acetato de etilo.

6.2.2.2 Extracción con acetato de etilo

Se inició la extracción con acetato de etilo con una duración de 6 horas, con la muestra seca de la extracción con hexano. Al terminar la extracción se retiraron los dedales de los tubos soxhlet y se dejaron al aire libre por 48 horas. Para evitar contacto con polvo u otros agentes, se les colocó una tapa de papel filtro a cada dedal.

Posteriormente, se colocó la harina en una charola de aluminio previamente pesada y se introdujo a la estufa por 24 horas a una temperatura de 60°C, para liberar la harina del remanente del solvente de extracción y determinar el peso seco después de la liberación de extraíbles.

6.2.2.3 Determinación de porcentaje de extraíbles

Se realizaron tres repeticiones con dos replicas, teniendo como materia prima 90 gramos de harina virgen. Para cuantificar la liberación de extraíbles se recurre a la ecuación:

$$\% \text{ extraíbles} = ((\text{PHV} - \text{PHE})/\text{PHV}) * 100 \quad [3]$$

Donde:

PHV: Peso de la harina virgen (libre de humedad)

PHE: Peso de harina libre de extraíbles (ausente de solvente)

Teniendo la harina libre de extraíbles (H .L. E.) y sin presencia de solventes, se procede a trabajar en la obtención de la lignina.

6.3 METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN DE LIGNINA KLASON

La lignina total presente en la madera como ya se mencionó en las generalidades, depende de la clasificación taxonómica y del método empleado para su cuantificación. Por ello se utilizó el proceso Klason que tiene una metodología estandarizada por la norma D 1106-96 (ASTM, 2001) y por la norma T 222 om-11 (TAPPI, 2011) y cuyo resultado permitió establecer la cota máxima de alcance de extracción de lignina por el método Acetosolv.

Material

- Vaso de precipitados 1000 ml
- Probeta graduada 100 ml
- Probeta graduada 25 ml
- Embudo de vidrio
- Embudo de plástico
- Agitador magnético (mosca)
- Placa de agitación electromagnética
- Espátula
- Harina de madera libre de extraíbles (H.L.E)
- Termómetro

Reactivos

- H₂SO₄ al 72% v/v
- Agua destilada

6.3.1 Procedimiento

De la harina libre de extraíbles (H. L. E) y a peso constante, se tomó una muestra de 1 gramo (haciendo por duplicado la prueba). El resultado de lignina Klason se considera como la lignina total insoluble en ácido, de acuerdo a Fengel y Wegener (1984) describen que en maderas suaves (gimnospermas) se presenta 1% de la lignina total como soluble en ácido y para las maderas duras (angiospermas) 4% de solubilidad.

El rendimiento del proceso Klason fue el control para los rendimientos del método Acetosolv.

Las condiciones de operación se siguieron como indica la norma D 1106 – 96 (ASTM, 2001).

Al término de los lavados se recuperó la lignina para dejarse secar, pesar y cuantificar su rendimiento con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Lignina Klason} = (Pf / Pi) * 100 \quad [4]$$

Donde:

Pf: Peso final (lignina filtrada)

Pi: Peso inicial (H. L. E.)

6.4 METODOLOGÍA DE OBTENCIÓN DE LIGNINA ACETOSOLV

El proceso Acetosolv separa la lignina de la matriz lignocelulósica original por medio de un ataque con ácido acético catalizado por un ácido mineral, en este caso HCl. Hasta donde se sabe al momento de revisar este trabajo no se localizó reporte de parámetros estandarizados. Por lo que en este trabajo se desarrollan diferentes ensayos del proceso de hidrólisis, enfocándonos en la concentración de licor de cocción, cantidad de catalizador y tiempo de digestión.

Material

3 Vasos de precipitados 500 ml
3 Vaso de precipitados 80 ml
1 Probeta graduada 100 ml
1 Embudo de vidrio
1 Agitador magnético (mosca)
1 Placa de agitación electromagnética
1 Espátula
Tiras reactivas para pH
1 Termómetro
6 Dedales
2 Condensadores
2 Tubo de extracción soxhlet
2 Matraz de extracción soxhlet
2 Malla de calentamiento
Manguera de látex
1 Cuba de agua fría
1 Bomba de reflujo
Harina de madera libre de extraíbles

Reactivos

Ácido acético glacial
HCl
Agua destilada
Carbonato de sodio

Los parámetros concentración del ácido acético, cantidad de catalizador y tiempo de digestión ensayados para el método Acetosolv se dividieron en 3 etapas, con la finalidad de

depurar las condiciones de operación hasta obtener las que presenten óptimos resultados en la obtención de lignina.

6.4.1 Etapa 1

En la *primera etapa*, se determinó el efecto de las cantidades iniciales en la digestión acetosolv, que influyen en el rendimiento de la lignina obtenida.

Las muestras de inicio se sometieron a dos concentraciones de licor de cocción acetosolv, definidas en semejanza al licor Klason (72%) y la otra con base empírica se tiene como punto medio (66%) entre la mínima concentración que se llevará a cabo de 60% en el caso de que a menor concentración de licor mayor deslignificación, con un periodo de 10 horas de digestión. Con este escenario del trabajo se pudo determinar si el tamaño de muestra influye en el rendimiento porcentual de lignina

6.4.2 Etapa 2

La *segunda etapa* tiene como meta el ensayo de *la concentración del licor de cocción Acetosolv*. Una vez observado el efecto del tamaño de muestra durante la primera etapa se busca mejorar el rendimiento ahora ensayando tres concentraciones de licor de cocción: 72%, 66% y 60%. La primera en base a Klason, la segunda como punto medio entre 72% y 60% siendo esta última considerada como cota mínima en el trabajo de Ligerio y Vega (2004).

6.4.3 Etapa 3

Una vez conocidas las condiciones iniciales de operación del método Acetosolv, se busca la optimización del tiempo y rendimiento. Se desarrolló una serie de pre-hidrólisis que comprendió de 3 maceraciones (A, B y C), las cuales mantuvieron una relación entre la cantidad de muestra de H. L. E. correspondiente a 7.0 gramos y, la concentración del licor de cocción ácido acético (CH_3COOH al 60%), con la variación de cantidad de catalizador de 0.0033 mililitros por cada mililitro de licor de cocción hasta cuadruplicar este volumen e implementando una maceración con el licor de cocción previa a la digestión en el equipo soxhlet.

6.4.3.1 Maceración pre-Soxhlet

Con H. L. E. obtenida se procedió con los ensayos del método Acetosolv los cuales se basaron en las siguientes indicaciones, las variantes se describen en cada maceración.

En la balanza analítica se pesaron el dedal y los 7 gramos de H.L.E. Se introduce el dedal que contiene la H. L. E., en un vaso de precipitados que tiene 150 mililitros del ácido acético al 60% para la maceración, para evitar perder el solvente se tapa el vaso de precipitados con un vidrio de reloj, como se muestra en la ilustración 6.2. Esto se debe hacer en la campana de extracción. El tiempo de digestión en el equipo soxhlet se define por la coloración del licor de cocción en el tubo soxhlet, es decir cuando el licor de cocción se observó traslucido dentro del aparato soxhlet se da por terminado el reflujo soxhlet, lo cual se logró después de 180 ± 10 minutos.



Ilustración 6.2. Maceración de la harina de madera libre de extraíbles.

6.4.3.1.1 Maceración A

El dedal con la muestra de H. L. E., se maceró (ilustración 6.2) por 30 minutos, al término se colocó en el tubo soxhlet, se adicionó el catalizador (0.5 ml de HCl) vertiéndolo con desplazamiento en las paredes del tubo.

El licor de cocción de la maceración se colocó en el matraz soxhlet con perlas de ebullición y se monta en la manta de calentamiento.

6.4.3.1.2 Maceración B

El dedal con la muestra de H. L. E., se macera (ilustración 6.2) por 15 minutos, al término se coloca en el tubo soxhlet, se adiciona el catalizador (1.0 ml de HCl) vertiéndolo con

desplazamiento en las paredes del tubo y para iniciar el reflujo se recupero el licor de la maceración y se colocó en el matraz soxhlet con perlas de ebullición, que se montó en la manta de calentamiento, como puede apreciarse en la ilustración 6.3.



Ilustración 6.3. Representación de la digestión del proceso acetosolv en el equipo soxhlet.

6.4.3.1.3 Maceración C.

El dedal con la muestra de H. L. E., se macera (ilustración 6.2) por 10 minutos, al término se colocó en el tubo soxhlet, se adicionó el catalizador (2.0 ml de HCl) vertiéndolo con desplazamiento en las paredes del tubo y se dio inicio al reflujo cuando el licor de cocción se había colocado en el matraz soxhlet con las perlas de ebullición y ajustado en la manta de calentamiento.

6.4.3.2 Recuperación de la Lignina Acetosolv

Al término de las tres maceraciones A, B y C, se tienen 3 licores de digestión (A0, B0 y C0) con la lignina acetosolv extraída disuelta, para su recuperación se utilizaron 4 viales por cada maceración (previamente pesados). Sin embargo para evaluar su rendimiento se requiere liberarla del solvente, por ello se adicionó agua destilada con los propósitos de diluir el licor y precipitar a la lignina insoluble en agua. Con este cambio se aumenta el pH de 1 a 4, y después se emplea una solución de bicarbonato de sodio al 20% que se agrega a

cada vaso de precipitados (A0, B0 y C0) con la solución de lignina acetosolv, y con ello se pretende generar el precipitado total de la lignina, la cual se ve en forma de pequeños flóculos cafés–grisáceos.

Se dejan en reposo por 24 horas, al cabo de este lapso, se retira la parte líquida por decantación y la lignina acetosolv (ilustración 6.4) se vierten de manera directa pero independiente en viales correspondientes rotulados como: A1, B1 y C1, como se observa en la ilustración 6.5. Se adiciona agua destilada neutralizada con bicarbonato de sodio para llenar los viales.



Ilustración 6.4. Lignina acetosolv precipitada, de la etapa 3.

Las fases acuosas de los viales A0, B0 y C0 se les agregó agua destilada neutralizada y se dejaron en reposo por 24 horas (sin observar precipitado) etiquetadas como A2, B2 y C2. Por lo cual se dejaron 24 horas más.

Pasado este tiempo, se decantó la solución en los siguientes viales A3, B3 y C3, evitando verter el sedimento. A estos se les agregó agua destilada neutralizada, se dejan reposar 24 horas, sólo son visibles flóculos, así que se dejó por otras 48 horas para generar el precipitado. Después de este periodo, se retiró la parte acuosa pasándola a un último vial A4, B4 y C4. Se pusieron en agitación y agregando 0.3 g de Na_2CO_3 . Ya no fue visible ningún precipitado. Se almacenaron los 4 viales de la extracción.

Al terminar la dilución del licor de cocción para recuperar la lignina se pesan los viales con la suspensión, después se vierten en cajas Petri rotuladas igual que el vial. Se dejan secar al aire cubiertos con papel filtro.

La lignina total obtenida se calculó por maceración y sumando los pesos de la lignina precipitada de cada vial, por lo que se recurre a las siguientes ecuaciones:

La lignina acetosolv total de las maceraciones, en gramos se determina con la ecuación:

$$[\mathbf{X0}] = \mathbf{x1} + \mathbf{x2} + \mathbf{x3} + \mathbf{x4} \quad [5]$$

Porcentaje de lignina acetosolv total de cada maceración, se calcula con la ecuación:

$$\% \text{ Lignina acetosolv } [\mathbf{X0}] = (\text{Lignina acetosolv total } [\mathbf{X0}] * 100) / \mathbf{Pi} \quad [6]$$

El volumen de catalizador por mililitro de licor de cocción se determina con la ecuación:

$$\mathbf{Vc} = \mathbf{V_c} / \mathbf{V_L} \quad [7]$$

Donde:

Lignina acetosolv = Se sustituye por A, B y C, correspondiente a la maceración total.

Pi = Peso inicial (H.L.E)

x1, x2, x3 y x4 = se sustituyen por los denominaciones a los viales: A1, A2, A3, y A4; B1, B2, B3 y B4; C1, C2, C3 y C4.

Vc= Volumen de catalizador por mililitro de licor de cocción.

V_c= Volumen de catalizador empleado en la maceración con mayor rendimiento de lignina acetosolv.

V_L= Volumen de licor de cocción empleado.

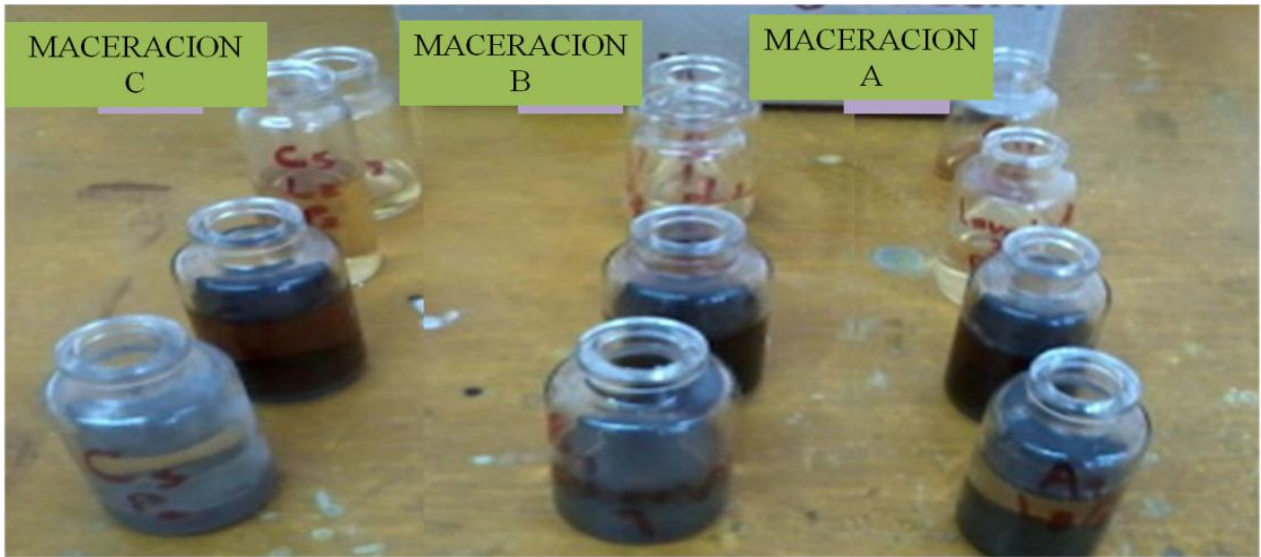


Ilustración 6.5. Lignina acetosolv obtenida.

7.-RESULTADOS Y ANÁLISIS

7.1 Liberación de extraíbles a la harina de madera

Se recurrió al uso de 6 dedales para la liberación de los extraíbles de la harina de madera y, por cada uno se emplearon los mismos dos solventes, iniciando con hexano y al término con acetato de etilo mediante el uso del equipo soxhlet, los extractos presentaron las siguientes características:

Extracción con hexano: La solución es translúcida, incolora, de una sola fase con el posible arrastre de grasas y ceras presentes en la madera.



Ilustración 7.1. Extraíbles arrastrados por el hexano.

Extracción con acetato de etilo: La solución es color amarillo, no presenta fases y tampoco partículas suspendidas, quedando translúcida.



Ilustración 7.2. Extraíbles arrastrados por el acetato de etilo.

En ambas extracciones los extractos se presentaron estables a las condiciones ambientales, aunque se reservaron protegidos de la luz y del aire.

El porcentaje de extraíbles aislados se puede ver en la tabla 7.1 variando de un 7.28 a 7.48 % respecto al total de la muestra (TM).

Harina virgen anhidra	H. L. E. Seca al aire	H.L.E. anhidra	Extraíbles totales %
13.987g	13.656g	12.94g	7.48
13.995g	13.623g	12.95g	7.47
13.971g	13.683g	12.93g	7.42
13.964g	13.702g	12.95g	7.28
13.978g	13.872g	12.94g	7.43
13.966g	13.850g	12.94g	7.32
		Promedio	7.4
		Desviación	0.48

Tabla 7.1. Porcentaje de extraíbles totales aislados de la harina de madera de coníferas

7.2 Lignina Klason

Los resultados se presentan en la tabla 7.2 acorde a las tres pruebas con diferentes masas iniciales de muestra, pero con las mismas condiciones de operación. Una estadística simple nos muestra que se logró un rendimiento del **29.63%**, este resultado de lignina Klason se considera como la lignina total presente en la madera, por lo cual el resultado anterior se le atribuye como la cota superior del alcance para el método Acetosolv en la obtención de lignina.

Masa Inicial de H.L.E de coníferas	Masa de Lignina Obtenida	% de lignina Klason 19 – 30	Lignina Klason reportada en madera de coníferas*
1 g	0.297 g	29.7	<i>17–33%</i>
1 g	0.302 g	30.2	
	Promedio	29.95	
	Desv. Std..	1	

Tabla 7.2. Porcentaje de Lignina Klason. Alaejos (2003)*.

Los rendimientos porcentuales obtenidos de lignina Klason se compararon obteniendo un promedio del 29.95% y una desviación estándar del 1%, lo cual indica que la correlación entre los valores obtenidos y el máximo valor reportado en la literatura acerca del contenido de lignina en coníferas, es aceptable de acuerdo a los datos se presentan en la tabla 7.2.

7.3 Lignina Acetosolv

En la tabla 7.3, se observan los resultados de la etapa 1, mostrando que los rendimientos de lignina acetosolv fueron por debajo de lo establecido para lignina Klason en la norma D 1106–96 R01 (ASTM, 2001) y por Alaejos (2003). Los rendimientos porcentuales de las muestras de 7.0 gramos digeridos con CH₃COOH al 66% y la muestra de 2.0 gramos digeridos con 150 ml de CH₃COOH al 72%, indican que el licor de cocción penetra con eficacia en la matriz lignocelulósica generando los mejores resultados de obtención de lignina acetosolv por lo que se definen como los parámetros de inicio en el proceso Acetosolv.

ETAPA 1				
MUESTRA H.L.E	LICOR DE COCCIÓN CH ₃ COOH	CATALIZADOR HCl	TIEMPO DE DIGESTIÓN	RENDIMIENTO %
7 g	72%	0.5 ml	10 h	11.41
7 g	66%	0.5 ml	10 h	16.35
5 g	72%	0.5 ml	10 h	8.648
5 g	66%	0.5 ml	10 h	9.027
2 g	72%	0.5 ml	10 h	14.155
2 g	66%	0.5 ml	10 h	11.483

Tabla 7.3. Variables de operación Acetosolv.

La segunda etapa se diseñó para evaluar de la concentración del licor de cocción acetosolv a partir del rendimiento de las muestras de 7.0 gramos y 2.0 gramos. Dentro de los resultados presentados en la tabla 7.4, se observa que a menor concentración mejora el rendimiento, siendo la muestra de 7.0 gramos bajo la digestión del CH₃COOH al 60% la que genera una mayor extracción de lignina.

ETAPA 2				
MUESTRA H.L.E	LICOR DE COCCION CH ₃ COOH	CATALIZADOR HCl	TIEMPO DE DIGESTION	RENDIMIENTO %
7 g	72%	0.5 ml	10 h	11.89
7 g	66%	0.5 ml	10 h	16.53
7 g	60%	0.5 ml	10 h	17.23
2 g	72%	0.5 ml	10 h	13.15
2 g	66%	0.5 ml	10 h	16.03
2 g	60%	0.5 ml	10 h	16.80

Tabla 7.4. Parámetros evaluados respecto a los rendimientos de la etapa 1 Acetosolv.

Los resultados de la tabla 7.4 correspondiente a la *segunda etapa* indican que de las concentraciones ensayadas del licor de cocción, la del 60% y con 7.0 gramos de masa inicial de H. L. E., se pueden considerar como los siguientes parámetros obtenidos dentro del presente estudio.

Finalmente en la *tercera etapa* que se define por tres maceraciones A, B y C, generan los parámetros de operación del método acetosolv. Los resultados se presentan en tabla 6.5.

ETAPA 3							
	Muestra H.L.E (g)	Licor de cocción (150 ml)	Catalizador HCl (ml)	Tiempo de maceración en licor de cocción (min)	Tiempo de digestión en reflujo (ml)	Cantidad de Lignina Acetosolv (g)	Rendimiento Lignina (%)
A	7 g	CH ₃ COOH al 60%	0.5	30	180	0.564	8.05
B	7 g	CH ₃ COOH al 60%	1	15	180	0.960	13.71
C	7 g	CH ₃ COOH al 60%	2	10	200	1.398	19.97

Tabla 7.5. Parámetros finales de operación del método Acetosolv.

En la maceración A se obtuvo un rendimiento de 8.05% respecto a la muestra de H. L. E., lo cual es la mitad de lo que se obtuvo en la etapa 2 con 10 horas y bajo las mismas condiciones de licor de cocción al 60%, 0.5 ml de catalizador y la muestra de H. L. E. de 7 gramos. El licor de digestión A, es amarillo, se puede observar en la ilustración 7.3.



Ilustración 7.3. Licor Acetosolv, después de la digestión A.

En la maceración B, el rendimiento es de 13.71% respecto a la muestra de H. L. E., se obtuvo un mejoramiento en la obtención esto se debe al aumento de la cantidad del catalizador y del tiempo de maceración. El color del licor de cocción es guinda y se observa en la ilustración 7.4, donde se compara con agua.



Ilustración 7.4. Licor Acetosolv a la izquierda, después de la digestión B.

Maceración C, con una adición de 2ml de catalizador y 10 minutos de maceración se extrajo la mayor cantidad de lignina trabajable representando un 19.97% respecto a la muestra de H. L. E. El licor de cocción es de color rojo marrón y se puede observar en la ilustración 7.5.



Ilustración 7.5. Licor Acetosolv, después de la digestión C.

Los parámetros de operación del método Acetosolv, se definen por el rendimiento de lignina obtenida, sin embargo es importante valorar la secuencia de precipitación que tuvo en el licor de cocción, reflejada en los viales de recuperación.

Los 12 viales correspondientes a las 3 maceraciones se depositaron en cajas Petri para evaporar el solvente presente y permitiendo tener la secuencia del precipitado y así mismo saber cual maceración logra extraer la lignina y facilita su precipitado

En la Maceración A, se tuvo mayor precipitado en la segunda decantación esto se puede apreciar en la ilustración 7.6 en la caja 2 de izquierda a derecha.



Ilustración 7.6. Lignina Acetosolv A, decantada y seca

La maceración B, sólo mostró lignina Acetosolv en la primera decantación, lo cual indica que hubo mayor penetración del licor en la matriz lignocelulósica.



Ilustración 7.7. Lignina Acetosolv B, decantada y seca

El mejor rendimiento de lignina Acetosolv se logro bajo las condiciones de la maceración C, y con dos decantaciones se logró obtener la mayor cantidad de lignina Acetosolv (1.398g), en la ilustración 7.8, se observa la concentración de lignina en las 2 primeras cajas Petri de izquierda a derecha.



Ilustración 7.8. Lignina Acetosolv C, decantada y seca

8.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En base a la metodología planteada durante el proceso Acetosolv, se lograron concertar los parámetros estudiados con los resultados de las etapas propuestas. En la etapa tres se aplicaron maceraciones en diferentes tiempos a la H. L. E., que junto con el aumento del catalizador determinando 0.0133 ml por cada mililitro de licor de cocción (CH_3COOH al 60%), se promovió el rendimiento de lignina acetosolv logrando 19.97% respecto a la muestra de H.L.E., y respecto a la lignina total Klason se obtuvo el 66.54% de rendimiento, con una disminución considerable del tiempo de digestión de 10 horas a 3.5 horas. Los valores alcanzados son un indicio de que la maceración en el licor de cocción previa al proceso de hidrólisis, sea necesaria para promover la eficiencia del método Acetosolv en la obtención de Lignina, la cual se logra con la menor alteración química y sin sulfonación, lo que la hace viable como materia prima.

Los trabajos de Ligeró y Vega (2004) y Prabhakar (2009), describen procesos Acetosolv aplicados a arbustos y corteza de arbustos, con estos trabajos ha sido comparado este trabajo.

El rendimiento de la lignina acetosolv en este trabajo fue de 66.12% respecto a la lignina Klason (30.2%), en comparación con el rendimiento de lignina acetosolv de 91.4% respecto a la lignina Klason total de 23.4% reportado por Prabhakar (2009) para *Dichrostachys cinérea* (Marabou).

Respecto a la deslignificación en el trabajo de Ligeró y Vega (2004) se tiene que obtuvieron el 98% respecto a la lignina Klason 25.3%, comparado al rendimiento de 66.54% se puede afirmar que la deslignificación es efectiva y selectiva extrayendo más del 50% de la lignina total presente.

9.-CONCLUSION

Con la metodología desarrollada de tres etapas, se generaron los parámetros de operación del método Acetosolv: Acido acético como licor de cocción a una concentración de 60%, catalizador ácido clorhídrico 0.0133 ml por cada mililitro de licor de cocción; con una maceración previa a la digestión de 10 minutos y 3 horas de digestión en equipo soxhlet.

Con las condiciones desarrolladas y definidas, se obtuvo un rendimiento de lignina Acetosolv del 66.54% respecto a la lignina Klason obtenida.

Es importante resaltar que la lignina acetosolv obtenida se considera con una mínima alteración química y más importante aún que se evita la sulfonación.

10.-RECOMENDACIONES

- Se recomienda que para trabajos posteriores de interés experimental se evite dejar los extraíbles a la madera, esto con la finalidad de evitar que se generen reacciones entre ellos y la lignina.
- Se sugiere que en la digestión del proceso Acetosolv para partículas de dimensiones mayores como la astilla se utilice presión como en el proceso Kraft.
- Se debe considerar que la lignina precipita a pH 4, por lo que no se debe modificar el potencial de hidrogeno al licor de digestión mientras no se requiera que precipite la lignina.
- Es importante que si la digestión se llevo a cabo sin el equipo Soxhlet y solo en reflujo, al momento de filtrar la harina de madera libre de extraíbles y con la lignina disuelta se deberá de lavar con licor de cocción para evitar la precipitación de la lignina.
- Una de las formas que podría avalar este trabajo sería el desarrollo experimental con bases estadísticas.

11.- BIBLIOGRAFIA

Abad, S.; Santos, V.; Parajó, J.C. 1999. Simulation of Acetosolv pulping of eucalyptus wood. *J. Wood Chem. Technol.*, 19 (3), 225-246.

Aitken Y., Cadel F. y Voillot C. 1988 *Constituants fibreux des pâtes, papiers et cartons. Pratique de l'analyse.* Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Cellulose y l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques, Grenoble. Francia

Alaejos Gutiérrez, J. 2003. Obtención de pasta celulósica a partir de madera procedente de la poda de encina (*Quercus ilex* L.). Tesis doctoral, Universidad de Huelva, Departamento de Ingeniería Química, Química, Física y Química Orgánica. España.

Argyropoulos S. D. y Menachem B. S. 1997. Lignin. *Advances in Biochemical Engineering.* Department of Chemistry, McGill University, Pulp and Paper Research Center. Biotechnology Springer. Montreal, Canada. 57: 127 – 151.

Aro N, Pakula T y Penttila M. 2005. Transcriptional regulation of plant cell wall degradation by filamentous fungi. *FEMS Microbiol. Rev.* 29: 719–739.

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2001. Standard Test Method for Acid – insoluble Lignin in Wood. D 1106 – 96 (Reapproved 2001). ASTM (American Society for Testing and Materials).

Barton, F.E., II., 1988. Chemistry of lignocellulose: methods of analysis and consequences of structure. *Anita. Feed Sci. Technol.* 21: 279-286.

Baumberger, S., 2001. Starch – lignin films. *In: Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin.* Klumer Academic / Plenum Publishers (KA/PP) Cap 1: 1 – 19. New York.

Campos T. J., 2011. Residuos lignocelulósicos: caña de azúcar o bagazo, rastrojo y olote de maíz, paja de trigo y arroz, restos forestales y algunos desperdicios de la industria del papel, que constituyen bienes naturales proveedores de energía, compuestos químicos y otros materiales a la humanidad. *Libertas*, 5: 20 – 22. México

Cuervo L., Folch J. L., Quiroz R. E. 2009. Lignocelulosa Como Fuente de Azúcares Para la Producción de Etanol. *BioTecnología*, Universidad Autónoma de México. 13 (3): 11 – 25. México.

Davis, J.L.; Young, R.A.; Deodhar, S.S. 1986. Organic acid pulping of wood III. Acetic acid pulping of spruce. *Mokuzai Gakkaishi*, 32 (11): 905-914.

Dahlmann, G.; Schroeter, C., 1990. The Organocell process. Pulping with the environment in mind. *Tappi Journal*, 73(4): 237-240.

De la Macorra, C., 2004. Tratamiento de impregnación con álcali y peróxido de hidrógeno para reducir el consumo energético en la producción de pastas mecánicas: modificaciones estructurales de la molécula de lignina. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química. España.

El Mansouri, N., 2007. Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas, Universitat Rovira i Virgili, España.

Erikson, M., Larsson, S. y Miksche, G.E. 1973. Gaschromatographische Analyse von Ligninoxidationsprodukten VIII. Zur Structure des Lignins der Fichte. *Acta Chem.Scand.* **27**: 903-914.

Feckl, J.; Edel, E. 1987. Organosolv pulping with addition of alkali procedure and products. Proc. 4th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, ISWPC, París, Francia. 369-372.

Fengel D. y Wegener G. 1984. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter y Co. Ed., Berlin, Caps.3 y 7: 35 – 55 y 182 – 222.

Fergus, B.J. y Goring D.A.I. 1970. The location of guaiacyl and syringyl lignins in birch xylem tissue. *Holzforschung* 24: 113-117

Freudenberg, K. y Neish, A.C. (Eds.) 1968. *The Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Springer-Verlag, Berlin: 47-122.

García Hortal, J. A., de la Rosa Giménez, A., Habiba Hamed, A., Clemente Escuín, A., de Vega Martín, A., (2004). Aptitud al blanqueo de pastas organosolv de *Miscanthus Sinensis*. Departamento de ingeniería, proyecto: *CICYT PPQ2001-1215-C03-03*: España – Quebec Canadá.

García, L.; Guindeo, A.; Peraza, C. y De Palacios, P., 2003. La madera y su anatomía: defectos, estructura microscópica de coníferas y frondosas, identificación de maderas, descripción de especies y pared celular. Mundi – Prensa. Pag. 15 -17.

García, M. T., 2011. Laboratorio de anatomía de la madera, Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, México. Entrevista personal.

Glasser, W.G. y Glasser, H.R., 1981. The evaluation of lignin's Chemical structure by experimental and computer simulation techniques. *Paperi ja Puu* **2**: 71-83.

Glennie, D. W. y McCarthy, D.J. 1980. Ciencia y Tecnología de pulpa y papel: Química de la lignina. C.E.C.S.A. Cap. 5: 113 – 141.

Gosselink, R.J.A., De Jong, E., Guran, B., Abächerli, A., 2004. Co-ordination network for lignin-Standardization, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Ind. Crops Prod.* 20, 121-129.

Harrison, A. 1991. Repap produces high-quality Pulp al Newcastle with Alcell Process. *Pulp and Paper*, 65(2), 116-119.

Harkin JM. 1973. Lignin. In: Butler GW, (ed), *Chemistry and Biochemistry of Herbage*. Academic Press, London.1: 323–373.

Hatakeyama H, y Hatakeyama T. 2010. Lignin Structure, Properties, and Applications. *Adv Polym Sci* 232: 1–63 DOI:10.1007/12_2009_12 _c Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Published online: 26 August 2009.

Higuchi, T. 1997. *Biochemistry and Molecular Biology of Wood*. Springer Verlag, London.

Hillis, W. E., 1962. *Wood extractives*. Academic Press, London.

Katzen, R.; Frederickson, R.; Brush, B.F. 1980. The Alcohol Pulping & Recovery Process. CEP, 62-67.

Kirci, H.; Bostanci, S.; Yanlinkilic, M.K. 1994 A new modified pulping process alternative to sulfate method alkaline-sulfite-anthraquinone-ethanol (ASAE). Wood Science and Technology, 28(2), 89-99.

Kleinert y Taenthal, citado por Prabhakar S. V., 2009, en Acetosolv delignification of *Dichrostachys cinérea*. University College of Boras (Sweden). Tesis Maestria. Department of chemistry and chemical engineering, University of Matanzas (Cuba).

Jefferson, M. 2006. Sustainable energy development: performance and prospects. Renewables Energy, 31: 571-582

Larsson, S., y Miksche, G.E. 1971. Gaschromatographische Analyse von Lignin oxydationsprodukten VIII: Zur Structure des Lignins der Birke". *Acta Chem. Scan.* **25**: 647-662.

Ligero, P.; Vega, A., 2004. Tratamiento acetosolv aplicado a la corteza de *Miscanthus sinensis*. Influencia de las variables de Proceso. Departamento de Química Física e ingeniería Química I. Universidad de Coruña. Proyectos QUI1998-0464-C03-02 y PPQ2001- 1215-C03-02 del Ministerio de Ciencia y Tecnología. España.

López Urquiza, M. E., 1999. Optimización de las condiciones de obtención de pulpa organosolv a partir de *Pinus martinezii* Larsen. Tesis Maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, División de posgrado de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Morelia, México.

Lora, H.L.; Aziz, S. 1985. Organosolv Pulping; a versatile Approach to Wood Refinig. Tappi Journal, 68(8), 94-97.

Lora, J.H.; Pye, E.K. Winner, S.R. 1992. Industrial scale alcohol pulping. AIChE Proceedings, Forest Products Symposium, 35-39.

Marzocca, A., 1985. Nociones básicas de taxonomía vegetal. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). San José, Costa Rica.

- Muurinen, E., 2000. Organosolv pulping, a review and distillation study related to peroxyacid pulping. Tesis Maestría. Department of Process Engineering, University of Oulu, Finland.
- Nava, A.S., 1993. Obtención de pulpa de *Casuarina equisetifolia* L. por el proceso Organosolv modificado. Tesis profesional. Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo. Morelia, Mexico.
- Neto, P.; Robert, A., 1992. Délicnification du bois d'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) en milieu acide acétique/eau. *Holzforschung*, 46: 233-240.
- Nimz, H.H., 1974. Beech Lignin: Proposal of a Constitutional Scheme. *Angew. Chem. Int.* 13: 313-321.
- Ovando-Chacón SL y Waliszewski KN. 2005. Preparativos de celulasas comerciales y aplicaciones en procesos extractivos. *Universidad y Ciencia*, 21: 111-120.
- Ozcimen, D., Karaosmanoglu, F. 2004. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renowables Energy*, 29, 779-787
- Panshin, A. J. and Zeeuw, C. 1970. Textbook of Wood Technology, Vol. I 3^a edition. Mc. Graw – Hill. New York
- Parajó, J.C.; Alonso, J.L.; Vázquez, D., 1993. On the behaviour of lignin and hemicelluloses during the Acetosolv processing of wood. *Biores. Technol.*, 46, 233-240.
- Paszner, L.; Cho, J.H.; Behera, N.C. 1987. Catalysed aqueous Methanol Pulping. Part 1. XVIth Pacific Science Association Congress.
- Payen A. y Klason P. 1981 In: Sjöstrom, E. (ed.). *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. Academic Press, Cap 4: 68 – 82. New York, USA.
- Pérez J, Muñoz-Dorado A, De la Rubia T. y Martínez, E. 2002. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *Int. Microbiol.* 5: 53–63.
- Petty, G. 1989. Canadians pioneer a small-scale pulp mill. *Paper Technology*, 30(2): 10-13.

Piñol, M. T., y Palazón J., 1993. Metabolismo secundario. Fisiología Vegetal, Facultad de Farmacia. Universidad de Barcelona España. McGraw - Hill - Interamericana de España Pp 259 - 260.

Praham, R.A., Gray, R.L. y Rowell, R.M., 1984. The chemistry of solid wood, American Chemical Society, Washington DC.

Prabhakar S. V. 2009. Acetosolv delignification of *Dichrostachys cinerea* biomass for ethanol production. Tesis Maestría. UNIVERSITY OF BORÁS. School of Engineering. Suiza.

Pye, E.K.; Lora, J.H. 1991. The Alcell Process. A proven alternative to Kraft Pulping. Tappi Journal, 74(3), 113-118.

Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, Britovsek G, Cairney J, Eckert CA, Frederick WJ Jr, Hallett JP, Leak DJ, Liotta CL, Mielenz JR, Murphy R, Templar R y Tschaplinski T 2006. The path forward for biofuels and biomaterials. Science. 311: 484-489.

Rodríguez, F.; Gilarranz, M.A.; Oliet, M.; Tijero, J., 1998. Pulping of lignocellulosics by organosolv processes. Recent Research Developments in Chemical Engineering, 2: 9-47.

Rodríguez García, I. M., 2006. Caracterización química de fibras de plantas herbáceas utilizadas para la fabricación de pastas de papel de alta calidad. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. España.

Rowe, J. W. 1989. Natural Products of Woody Plants. I and II. Chemicals Extraneous to the Lignocellulosic Cell Wall. Springer-Verlag, Berlin.

Rubin E. M., 2008. Genomics of cellulose biofuels. Nature 4: 841-845.

Sakakibara, A., 1980. A structural Model of Softwood Lignin. *Wood Sci. Technol.* 14: 89 – 100.

Sanjuán, D.R. 1997. Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel. Depto. De madera y Celulosa y Papel. Universidad de Guadalajara. México.

Sarkanen KV y Ludwig CH. 1971. Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reactions. Wiley-Interscience, New York.

SEMARNAT (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales). 2012. Información estadística de la producción forestal nacional (IEPFN) [Internet]. México. Disponible en: http://www.semarnat.gob.mx/temas/gestionambiental/forestalsuelos/Estadistica%20Forestal%20Nacional/IEPFN_2010.pdf.< [consulta: marzo 02, 2012].

Semelsberger, T.A., Borup, R.L., Greene, H.L. 2007. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. Journal of Power Sources, 156: 497-511.

Sjöstrom, E., 1993. Wood Chemistry Fundamentals and Applications. 2nd edition, Academic Press, San Diego, USA, 90-109.

TAPPI (Techical Association for Pulp and Paper Industry). 2011. Acid – insoluble lignin wood and pulp. T 222 om – 11. TAPPI (Techical Association for Pulp and Paper Industry).

TAPPI (Techical Association for Pulp and Paper Industry). 2002. Sampling and preparing wood for analysis. T 257 cm – 02. TAPPI (Techical Association for Pulp and Paper Industry).

TECNARO (Thermoplaste aus Nachwachsenden Rohstoffen) 2006. Madera liquida [Internet]. Alemania. Disponible en: [http://www. Tecnaro.de/english/geschichte.htm?sectiun=we](http://www.Tecnaro.de/english/geschichte.htm?sectiun=we)< [consulta: enero 09, 2012].

Téllez García, R. A., 2008. Obtención de pulpa celulósica a partir de la madera *Mangifera indica* L., por el proceso organosolv modificado. Tesis Licenciatura. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Morelia, México.

Terashima N, Fukushima K., 1989 In: Lewis N, Paice M (eds) Plant cell wall polymers: biogenesis and biodegradation. ACS Books, Cap: 11.

Torné F. V., 2006. Preparación. Caracterización y Aplicaciones de Carbones Activados Preparados a partir de Lignina Kraft. Tesis doctoral. Universidad Rovira i Virgili. Departamento de ingeniería química. Cap. 2: 5 – 31. Tarragona, España.

Vélez M. L., 2000. Materiales industriales teoría y aplicaciones. Textos Academicos, Instituto Tecnológico metropolitano (ITM). pags 185. México.

Williamson, P.N., 1987. Repap's ALCELL process: How it works and what it offers. Pulp and Paper, 88(12): 47-49.

Yonghao, N., Van Heiningen, A.R.P. 1996. Lignin removal from Alcell pulp by washing with ethanol and water. Tappi Journal, 79 (3): 239-243

Young, J., 1992. Commercial Organocell Process come online al Kelhem Mill. Pulp and Paper, 66(9): 99-102.

Zarra I., y Revilla G., 1993. Pared celular: Estructura y función. Departamento de Biología Vegetal, Universidad de Compostela España. McGraw - Hill - Interamericana de España. Pp 1-22

12.-ANEXOS

12. 1.- Biomasa

El material de investigación al cual se aplicó los factores para determinar las condiciones de operación del método Acetosolv, fue madera uno de los recursos más abundantes de la naturaleza y la encontramos como biomasa natural y residual.

Biomasa natural	Biomasa residual (subproductos)
Madera	Actividades silvícolas. Industria de transformación de la madera (aserraderos, muebles, fábricas de papel, etc.)
Cereales, pastos.	Actividades agrícolas (rastrajo, cáscaras, olotes, bagazos).
Animales	Actividades ganaderas (estiércol, purín, etc.)

Cuadro. A-1

12.2 Lignina de acuerdo al origen taxonómico

Los vegetales presentan 3 tipos de lignina y la abundancia de alguna define su procedencia.

Monómero	Origen taxonómico
Guaiacilpropano (alcohol coniferilico)	Gimnospermas
Siringilpronano (alcohol sinapilico) y Guaiacilpropano (alcohol coniferilico)	Angiospermas dicotiledóneas
P-hidroxifenilpropano (alcohol cumarilico)	Angiospermas monocotiledóneas

Cuadro. A-2

12.3 Diferencias entre lignina Kraft y Organosolv

Existen diferentes métodos de obtención de pastas químicas de celulosa, dependiendo de los agentes químicos empleados en la cocción. Las ligninas aisladas a partir de los distintos procedimientos de cocción presentan diferencias muy acusadas en cuanto a su estructura, propiedades físicas y químicas y posibilidades de aplicación. La Tabla A-3, muestra un resumen de las características químicas más importantes de 2 tipos de ligninas.

	Lignina Kraft	Lignina Organosolv
<i>Composición elemental</i>		
C%	66	63
H%	5.8	5.5
S%	1.6	-
<i>Grupos funcionales</i>		
OH – fenólico (%)	4.0	4.8
OH – alifático (%)	9.5	5.0
HSO ₃ (%)	-	-
HS (%)	3.3	-
OCH ₃ (%)	14.0	19.0
<i>Solubilidad</i>	Medio básico/ disolventes orgánicos	Disolventes orgánicos
<i>Enlace predominante entre unidades</i>	Enlaces C – C (tipo poliestireno) con cadenas laterales y anillos aromáticos y dialquil – éteres	Enlaces C – C entre cadenas laterales y anillos aromáticos y diaril – éteres

Tabla. A-3. Fte. Rodríguez, 2006.

12.4 Métodos de separación de lignina

La deslignificación o delignificación con ácidos se ha llevado a cabo con la finalidad de obtener la holocelulosa libre de ella, por lo cual se presenta una diversidad de técnicas y métodos empleadas, sin embargo la reciente necesidad de la sustentabilidad ha requerido de procesos que permitan estudiar a la lignina para generar más aplicaciones.

Métodos de extracción de lignina y las preparaciones resultantes			
OBSERVACIONES	TRATAMIENTO	PREPARACIÓN	REFERENCIA
Hidrólisis ácida de polisacaridos	Lignina como residuo		
	H ₂ SO ₄	Lignina ácido sulfurico (lignina Klason)	Klason (1906)
	H ₂ SO ₄ / HBr	Lignina sulfonada (Lignina Runkel)	Runkel y Wilke (1951)
	HCl	Lignina ácido Clorhidrico (Lignina Willstätter)	Willstätter y Zechmeister (1913)
	HCl / H ₂ SO ₄	Lignina ácido clorhidrico (Lignina Halse)	Halse (1924)
	HF	Lignina ácido fluorhidrico	Fredenhagen y Cadenbach (1933)
	CF ₃ COOH	Lignina ácido trifluoroacetico	Fengel et al., (1978,1981)
Oxidación de polisacaridos	Na ₃ H ₂ IO ₆	Periodato de lignina (Lignina Purves)	Purves et al., (1947)
	NaOH / H ₂ SO ₄ / Cu(NH ₃) ₄ (OH) ₂	Lignina cuoxam; Lignina cuproxam; Lignina cuproamonio (Lignina Freudenberg)	Freudenberg et al., (1929)

A – 4. Tabla tomada de Fengel y Wegener, 1984.

Métodos de extracción de lignina y las preparaciones resultantes			
OBSERVACIONES	TRATAMIENTO	PREPARACIÓN	REFERENCIA
No es apreciable la reacción entre lignina y solvente	Lignina por disolución		
	Extracción con alcohol	Lignina nativa (Lignina de Brauns)	Brauns (1939)
	Molienda por vibración / extracción con dioxano - agua	Lignina de madera molida (MWL, Lignina Björkman)	Björkman (1956)
	Molienda por trituración / dilución y extracción H ₂ O - NaSCN - C ₆ H ₅ CH ₂ OH - DMF	Lignina obtenida por molienda de trituración (BMWL)	Brownell (1965,1968)
	Molienda/ tratamiento enzimático/ extracción con solvente	Lignina - enzimas celulolíticas (CEL)	Pew (1957); Pew y Weyna (1962); Chang et al., (1975); Polëin y Bezúch (1978)
	Tratamiento con hongos de pudrición parda	Lignina liberada enzimáticamente (ELL, EIL)	Schubert y Nord (1950); Brown et al., (1968)

A – 4.1. Tabla tomada de Fengel y Wegener, 1984.

Métodos de extracción de lignina y las preparaciones resultantes			
OBSERVACIONES	TRATAMIENTO	PREPARACIÓN	REFERENCIA
Procesos generales de fabricación de pasta celulósica	Derivados de reactivos orgánicos		
	Sulfito /bisulfito	Lignina sulfonada (Lignosulfonatos)	
	NaOH	Lignina alcalina (lignina a la sosa)	
	Na ₂ S /NaHS	Tiolignina	
	NaOH /Na ₂ S	Lignina Kraft (lignina al sulfato)	

Tabla A – 4.2. Tomada de Fengel y Wegener 1984.

Métodos de extracción de lignina y las preparaciones resultantes			
OBSERVACIONES	TRATAMIENTO	PREPARACIÓN	REFERENCIA
Reacciones entre lignina y solvente	Lignina organosolv		
	Alcohol / HCl	Lignina - Alcohol	Holmberg y Runius (1925); Brauns y Hibbert (1935)
	Dioxano /HCl	Lignina por acidolisis de dioxano	Storch (1936); Freudenberg y Zechmeister (1954)
	CH ₃ COOH /MgCl ₂	Lignina ácido acético	Schutz, Knackstedt (1941); Brauns y Buchanan (1945)
	HSCH ₂ COOH /HCl	Lignina - Ácido Tioglicólico (TGA - L)	Holmberg (1930)
	Fenol /HCl	Lignina fenólica	Clark y Brauns (1944)
	Hidrogenación moderada	Hidrogenolisis de lignina	Brewer et al., (1948)
	Solventes hidrotópicos	Lignina hidrotópica	Traynard, Emery (1955)

A – 4.3. Tabla tomada de Fengel y Wegener, 1984.

12.5 Recursos Nacionales Maderables Aprovechables

PRODUCCIÓN NACIONAL MADERABLE 2010 ENTIDAD Y GRUPO DE PRODUCTOS

Metros cúbicos rollo



GRUPO DE PRODUCTOS	ESCUADRÍA	CELULÓSICOS	CHAPA Y TRIPLAY	POSTES, PILOTES Y MORILLOS	LEÑA	CARBÓN	DURMIENTES	TOTAL
ENTIDAD								
Agascalientes	0	0	0	0	7,533	0	0	7,533
Baja California	0	0	0	0	1,224	0	0	1,224
Baja California Sur	0	0	0	32	0	1,963	0	1,995
Campeche	39,870	0	0	0	1,496	1,277	1,532	44,175
Coahuila	0	0	0	0	0	60	0	60
Colima	622	0	0	15	1,202	1,125	0	2,964
Chiapas	212,014	0	0	0	0	0	0	212,014
Chihuahua	907,932	113,527	52,397	8,732	12,513	3,230	0	1,098,331
Distrito Federal	636	0	0	0	0	0	0	636
Durango	1,053,701	165,893	138,985	75,189	17,976	35,952	96,428	1,584,124
Guanajuato	41	100	0	249	9,662	21,126	0	31,177
Guerrero	159,271	48,200	0	170	4,032	75	0	211,749
Hidalgo	91,189	4,808	0	478	19,927	5,855	0	122,257
Jalisco	219,639	17,152	0	0	10,511	18,597	0	265,899
México	157,418	10,488	0	799	12,785	14,343	0	195,833
Michoacán	404,666	43,316	8	333	224	675	0	449,223

Tabla. A – 5. Tomada en SEMARNAT (2012) de IEPFN (2010).

PRODUCCIÓN NACIONAL MADERABLE 2010 ENTIDAD Y GRUPO DE PRODUCTOS

Metros cúbicos rollo



GRUPO DE PRODUCTOS	ESCUADRÍA	CELULÓSICOS	CHAPA Y TRIPLAY	POSTES, PILOTES Y MORILLOS	LEÑA	CARBÓN	DURMIENTES	TOTAL
ENTIDAD								
Morelos	1,409	574	0	17	139	0	0	2,139
Nayarit	20,263	0	0	0	0	7,559	0	27,823
Nuevo León	28,441	0	0	127	3,624	0	0	32,193
Oaxaca	283,293	4,830	0	4,339	7,922	2,075	0	302,460
Puebla	177,961	0	0	145	46,212	714	0	225,032
Querétaro	22,241	0	0	0	0	286	0	22,527
Quintana Roo	33,530	0	2,425	5,274	0	6,253	0	47,481
San Luis Potosí	1,607	0	0	0	50	1,510	919	4,086
Sinaloa	40,913	0	0	10,821	4,882	0	0	56,616
Sonora	10,085	0	0	0	16,540	147,639	0	174,264
Tabasco	27,134	0	0	0	0	0	0	27,134
Tamaulipas	28,373	0	0	16,351	246	91,374	567	136,911
Tlaxcala	23,524	0	0	430	3,953	0	0	27,906
Veracruz	190,700	671	0	23,122	15,360	13,510	0	243,363
Yucatán	279	0	0	585	0	1,369	0	2,233
Zacatecas	31,862	12,410	0	756	1,814	2,191	0	49,033
Total Nacional	4,168,615	421,969	193,814	147,964	199,828	378,758	99,446	5,610,395

Tabla. A – 5.1. Tomada en SEMARNAT (2012) de IEPFN 2010.