



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**OBTENCIÓN, PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA
LIGNINA PROVENIENTE DE PROCESOS DE BIOREFINERÍA**

TESIS presentada por:

JOSÉ MARTÍN CARLOS PÉREZ

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química
como requisito parcial para obtener el
grado de:**

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

INGENIERÍA QUÍMICA

**Asesor: Doctor en Ciencias Biológicas opción Experimental:
Jaime Saucedo Luna**

**Coasesor: Doctor en Ciencias en Ingeniería Química:
Agustín Jaime Castro Montoya**

Morelia, Michoacán.

Enero 2015

INDICE

| | Página |
|---|---------------|
| Resumen | vi |
| Abstract | vii |
| Lista de Tablas | viii |
| Lista de Figuras | ix |
| Nomenclatura | xi |
| Agradecimientos | xii |
| | |
| CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN. | |
| 1.1 Generalidades. | 2 |
| 1.2 Justificación de la Investigación. | 3 |
| 1.3 Hipótesis. | 3 |
| 1.4 Objetivos. | |
| 1.4.1 Objetivo General. | 4 |
| 1.4.2 Objetivos Específicos. | 4 |
| 1.5 Alcance de la Investigación. | 4 |
| | |
| CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO. | |
| 2.1 Biorefinería. | 6 |
| 2.1.1 Concepto de Biorefinería. | 6 |
| 2.1.2 Composición del material lignocelulósico. | 7 |

| | |
|--|----|
| 2.1.3 Usos energéticos de material lignocelulósico. | 10 |
| 2.2 Lignina. | 10 |
| 2.2.1 Generalidades de la lignina. | 10 |
| 2.2.2 Estructura y composición. | 11 |
| 2.2.3 Enlaces presentes entre los monómeros de lignina. | 14 |
| 2.3 Fuentes y extracción de lignina. | 16 |
| 2.3.1 Proceso Kraft. | 17 |
| 2.3.2 Hidrólisis del Bagazo de agave. | 18 |
| 2.4 Potenciales usos de la lignina y sus derivados. | 20 |
| 2.4.1 Combustibles. | 21 |
| 2.4.2 Compuestos aromáticos. | 21 |
| 2.5 Otros trabajos relacionados con lignina. | 22 |
| 2.5.1 Producción de un Biocombustible hidrógeno-enriquecido. | 22 |
| 2.5.2 Aprovechamiento de la lignina en adhesivos. | 23 |
| 2.5.3 Caracterización de ligninas industriales. | 23 |
| CAPÍTULO III. METODOLOGÍA. | |
| 3.1 Obtención y purificación de lignina a partir de Licor Negro Kraft. | 25 |
| 3.1.1 Recolección y Almacenamiento de la muestra. | 25 |
| 3.1.2 Tratamiento previo del licor negro. | 25 |
| 3.1.2.1 Quelación de iones metálicos libres. | 25 |
| 3.1.3 Separación de la lignina a partir del Licor Negro Kraft. | 25 |
| 3.1.3.1 Precipitación con ácido sulfúrico. | 26 |
| 3.2 Obtención y Purificación de lignina a partir del bagazo de agave. | 26 |

| | |
|---|----|
| 3.2.1 Recolección y Almacenamiento de la muestra. | 26 |
| 3.2.2 Preparación de la muestra (molienda y secado). | 26 |
| 3.2.3 Hidrólisis del bagazo de agave. | 27 |
| 3.3 Determinación de cenizas. | 27 |
| 3.4 Determinación de humedad. | 27 |
| 3.5 Análisis elemental. | 27 |
| 3.6 Identificación de grupos funcionales. | 28 |
| 3.6.1 Grupos Metoxilo. | 28 |
| 3.6.2 Grupos fenólicos alifáticos y fenólicos. | 28 |
| 3.7 Técnicas de caracterización estructural de la lignina. | 29 |
| 3.7.1 Espectrometría de Infrarrojo. | 29 |
| 3.7.2 Resonancia magnética nuclear al ^1H . | 29 |
| CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. | |
| 4.1 Extracción de la fracción de lignina. | 31 |
| 4.1.1 Extracción de lignina del Licor negro. | 31 |
| 4.1.2 Extracción de lignina del Bagazo de Agave. | 31 |
| 4.2 Porcentaje de cenizas y humedad y análisis elemental. | 31 |
| 4.3 Caracterización química. | 32 |
| 4.3.1 Grupos Metoxilo. | 32 |
| 4.3.2 Grupos Hidroxilos Alifáticos y Fenólicos. | 33 |
| 4.4 Caracterización estructural. | 34 |
| 4.4.1 Espectroscopia de infrarrojo. | 34 |
| 4.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN- ^1H). | 37 |

| | |
|---|----|
| 4.5 Vías propuestas para utilización de lignina. | 42 |
| 4.5.1 Funcionalización de los grupos hidroxilo. | 42 |
| 4.5.1.1 Esterificación. | 42 |
| 4.5.1.2 Fenolación. | 43 |
| 4.5.1.3 Eterificación. | 43 |
| 4.5.1.4 Uretanización. | 45 |
| 4.5.2 Espumas rígidas de poliuretano base lignina. | 46 |
| 4.5.3 Polímero de resina a base de lignina. | 46 |
| Conclusiones | 48 |
| Referencias | 50 |
| Apéndices | |
| Apéndice 1. Cálculo del contenido en porcentaje de grupos metoxilo. | 54 |
| Apéndice 2. Determinación del contenido en porcentaje de grupos hidroxilos (alifáticos y aromáticos). | 56 |
| Apéndice 3. Determinación de la fórmula C ₉ simple de la lignina. | 57 |

RESUMEN
OBTENCIÓN, PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA LIGNINA
PROVENIENTE DE PROCESOS DE BIOREFINERÍA

Por: José Martín Carlos Pérez
Enero del 2015
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química
Dirigida por: Dr. Jaime Saucedo Luna
Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

Los procesos de biorefinería implican la utilización de materia lignocelulósica para la generación de compuestos de importante impacto económico. Sin embargo, la mayoría de ellos se centra en la utilización de un solo tipo del componente de la biomasa lignocelulósica. Los lignocelulósicos se componen en su mayoría de celulosa, llegando incluso hasta el 60% de la composición total, le siguen en contenido, las hemicelulosas con un valor de hasta 35%, y finalmente la lignina, cuyo contenido puede alcanzar un valor de hasta el 50% en la materia lignocelulósica.

La celulosa se utiliza principalmente en la producción de papel y la obtención de bioetanol mientras que la lignina se genera como residuo en la extracción de la celulosa y poco ha sido considerada como materia prima para un nuevo tipo de industria, basado únicamente en procesamiento de la lignina.

La lignina analizada provenía de dos tipos de fuentes y cada una de ellas presentó distintas composiciones elementales, diferente contenido en porcentaje de grupos funcionales y monómeros estructurales. De lo anterior, la cantidad de grupos hidroxilo fue menor al 5%, predominando aquellos hidroxilos del tipo alifático.

La lignina proveniente del licor negro Kraft cuenta con una posible mayor capacidad reactiva en comparación con la lignina que proviene del bagazo de agave, lo anterior según la presencia de grupos funcionales hidroxilo y metoxilo, siendo mayor en el primer tipo de lignina.

De acuerdo a la información química y estructural de la lignina, se propone su utilización en la producción de polímeros con valor económico e impacto ambiental. Estudios ulteriores de la capacidad reactiva y funcionalización de la lignina podrían presentar indicios sobre su posible utilización en la generación de otro tipo de polímeros de alto impacto, como lo es el polímero de estireno (unicel).

Palabras clave: *biorefinería, lignina, licor negro Kraft, agave y grupos funcionales.*

ABSTRACT
OBTENTION, EXTRACTION, PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF
LIGNIN FROM BIOREFINERY PROCESSES

By: José Martín Carlos Pérez
Enero del 2015
Master of Science in Chemical Engineering
Directed by: Dr. Jaime Saucedo Luna
Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

The biorefinery process implies the use of lignocellulosic matter to generate important and high-impact compounds. Furthermore, most of them are focused in the transformation of just one of the three kinds of components of biomass. The lignocellulosic compounds are mainly composed of cellulose, reaching almost the 60% of total composition, followed in content by hemicelulose with a value of 35% and finally, the lignin which content is not higher than 20%, approximately.

Cellulose is primarily used in paper and pulp production and bioethanol generation while lignin is generated as a residue during the cellulose extraction processes, and it has not been well considered as feedstock to establish a new kind of industry which could be based only in lignin processing.

The analyzed lignin was extracted from two sources and each type of lignin showed differences in their elemental composition and functional groups content. It was also identified that both types of lignin had a different ratio of structural monomers. In the case of the hydroxyl groups, the content was lower than 5% and the aliphatic hydroxyl groups were the predominant type.

The lignin extracted from Kraft black liquor has a major reactive capacity in comparison to the lignin obtained by the hydrolysis of agave bagasse, because of the presence of hydroxyl and methoxyl functional groups which is major in the lignin obtained from the first source.

According to chemical and structural information about lignin, it is proposed its utilization in production of value added and low environment-impact polymers. Further studies of reactive capacity and functionalization of lignin could lead to the generation of another kind of important polymers, as polystyrene.

Keywords: *biorefinery, lignin, black-Kraft liquor, agave and functional groups.*

LISTA DE TABLAS

| | | Página |
|-----------|---|--------|
| Tabla 2.1 | Contenido de celulosa, hemicelulosas y lignina en diferente tipo de biomasa lignocelulósicas en base seca, | 9 |
| Tabla 4.1 | Análisis de humedad y cenizas de la lignina en estudio. | 31 |
| Tabla 4.2 | Composición elemental, grupos metoxilo, fórmula C ₉ y peso molecular de la unidad C ₉ de la lignina obtenida. | 32 |
| Tabla 4.3 | Asignaciones de las señales generadas por los espectros de RMN- ¹ H para lignina. | 37 |
| Tabla 4.4 | Algunos sistemas representativos en el campo de la esterificación de la lignina. | 38 |
| Tabla 4.5 | Integración de señales del espectro RMN- ¹ H en el rango de 6.2 a 8ppm para muestras de lignina. | 42 |

LISTA DE FIGURAS

| | | Página |
|-------------|--|--------|
| Figura 2.1 | Procesamiento termoquímico del material lignocelulósico y sus usos. | 7 |
| Figura 2.2 | Diagrama ilustrativo de la composición de los lignocelulósicos. | 8 |
| Figura 2.3 | Esquema de la ruta de los fenilpropanoides que conlleva a la biosíntesis de los monolignoles. | 12 |
| Figura 2.4 | Unidades y monómeros básicos de la lignina. | 13 |
| Figura 2.5 | Monómeros de la lignina resultantes de la oxidación alcalina con CuO. | 14 |
| Figura 2.6 | Proporciones de los enlaces entre las unidades de la lignina de maderas suaves y duras. | 16 |
| Figura 2.7 | Producción de pasta lignocelulósica anual y aproximación de la lignina recuperable. | 17 |
| Figura 2.8 | a) Producción anual de bebidas derivadas del agave. b) Lignina estimada recuperable a partir del bagazo de agave. | 19 |
| Figura 2.9 | Rutas para la conversión de lignina en combustibles. | 21 |
| Figura 2.10 | Esquema sumario de transformaciones catalíticas de la lignina. | 22 |
| Figura 4.1 | Porcentaje de grupos hidroxilo presentes en la lignina Kraft y de Bagazo de Agave. | 33 |
| Figura 4.2 | Bandas de los espectros IR de ligninas precipitadas de licor negro Kraft. | 35 |
| Figura 4.3 | Bandas de los espectros IR de ligninas extraídas del bagazo de agave. | 36 |
| Figura 4.4 | Espectro de RMN- ¹ H de la lignina técnica. | 39 |
| Figura 4.5 | Espectro de RMN- ¹ H de la lignina de licor negro Kraft. | 40 |
| Figura 4.6 | Espectro de RMN- ¹ H de la lignina de bagazo de agave. | 41 |
| Figura 4.7 | Reacción de oxipropilación y reacciones secundarias del proceso (homopolimerización y reacción de transferencia con OP). | 44 |
| Figura 4.8 | Reacción de síntesis del HTPB poliuretano y lignina-HTPB copoliuretano. | 45 |
| Figura 4.9 | Esquema general de la síntesis del macroiniciador y el polímero de resina con injerto de lignina | 47 |

| | | |
|------------|---|----|
| Figura A.1 | Curva de calibración para determinación del contenido de metanol (mg/mL) respecto al área del cromatograma. | 54 |
|------------|---|----|

NOMENCLATURA

| | |
|-----------------|---|
| LKR | Lignina recuperada de Licor Negro Kraft |
| LBA | Lignina recuperada de Piña de Agave |
| LN | Licor Negro Kraft |
| BA | Piña de Agave |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| IR | Espectroscopía de Infrarrojo |
| UATR | Reflectancia Total Atenuada Universal |
| %T | Porcentaje de Transmitancia |
| NO _x | Óxidos de nitrógeno |
| PP | Pared celular primaria |
| PS | Pared celular secundaria |
| Ac. | Ácido (s) |
| S | Siringilo |
| G | Guayacilo |
| H | p-Hidroxifenilo |
| PPU | Unidad fenilpropano |

AGRADECIMIENTOS

“Basta un poco de espíritu aventurero para estar siempre satisfechos, pues en esta vida, gracias a Dios, nada sucede como deseábamos, como suponíamos... ni como teníamos previsto”

- Noel Clarasó -

Cada logro o meta cumplida valdrían nada si no llegamos a ellas acompañados de las personas que nos aportaron su tiempo, su paciencia, su experiencia, su amor, su conocimiento y su persona. Por esta razón, aprovecho las siguientes líneas para hacer extensas mis más sinceras ¡Gracias!

Agradezco primero a ese ser creador que de una y otra forma se ha hecho presente a lo largo de mi vida, que decidió no llamarme hace un año y me regaló mucho más tiempo para con los míos y para dar conclusión a otra etapa de mi vida, de muchas que muy seguramente me permitirá lograr..

A mis padres, que siempre me han mostrado su apoyo y complicidad para cada nuevo proyecto que emprendo en la vida, que nunca han dejado de creer en mí y de preocuparse por el bienestar de su hijo, por cada una de esas cosas extraordinarias y esfuerzos inhumanos que sólo el amor de los padres puede hacer por sus hijos.

Al Dr. Jaime Saucedo Luna, por confiar en mí y sembrar la idea de este proyecto de investigación, por cada una de esas horas dedicadas a la revisión, corrección y mejoramiento de la misma. Gracias Doc! Al Dr. Agustín Jaime Castro Montoya, por valiosa guía y consejos en esta hoy culminada tesis. Al Dr. Eliel Rafael Romero García, pilar importante en mi desarrollo profesional, que inicié siendo mi profesor en el aula y, gracias a su confianza, llegamos a ser colegas en el trabajo.

A mis compañeros de generación: Karla, Marce, Marlene, Denis, Domingo, Juan, Salvador, Diego, Tania y Manuel, con quienes regresé a las aulas ahora en un nivel de exigencia mayor, pero que numerosas y divertidas fueron esas clases, reuniones, salidas y festejos de cumpleaños, que siempre nos daban equilibrio al estudio en Maestría. A mis compañeros del grupo de Biorefinería: Cristian, Nancy, Erik, Luz, Yadira, Rosa, que junto a nuestros asesores, siempre ayudábamos en la perfección en nuestros trabajos de investigación.

A todos mis amigos, familiares y nuevos conocidos, que se han hecho presentes a lo largo del desarrollo de esta tesis, ya sea con su compañía, sus palabras de aliento, sus elogios, sus abrazos, sus recomendaciones y por sobre todo, su cariño.

¡Enhorabuena!
Este triunfo es tan mío como suyo.

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

La biorefinería es un concepto moderno que implica el aprovechamiento integral del material lignocelulósico brindándole, a cada componente de este tipo de material, uno o varios usos futuros. El desarrollo de procesos de biorefinería está incluso destinado a obtener productos de valor agregado amigables con el ambiente, por citar un ejemplo, se tiene el caso del uso de bioetanol como combustible, que permite disminuir la cantidad de CO₂, SO₂ y NO_x emitidos al ambiente. [1]

Los materiales lignocelulósicos han sido empleados para la producción de papel y energía, teniendo éste último un aumento importante de la mano del desarrollo de tecnologías sustentables, así como con la necesidad de suplantar el uso de combustibles fósiles.[2]

Los principales componentes del material lignocelulósico son la celulosa, hemicelulosas y lignina. Los primeros dos, tienen su principal aplicación en la industria del papel, mientras que la lignina se obtiene como subproducto en dicha transformación. [2,3]

Sin embargo, el uso del material lignocelulósico no sólo se ha condicionado a la producción de papel, sino también gracias a procesos de biorefinería, donde se emplea incluso el material que se tiene como residuo de otros procesos (industria azucarera y vinícola), se ha logrado la producción de biocombustibles (bioetanol y biogas).

La separación de las fracciones ricas en celulosa y hemicelulosa se puede lograr por distintos métodos, cada uno de los cuales lleva a cabo la separación del material lignocelulósico, llegando a afectar la composición y estructura de la lignina. [3].

1.2 Justificación de la investigación.

Dada la producción de combustibles líquidos (biodiesel y bioetanol) a partir de biomasa, así como de la producción de papel, se generan cantidades importantes de componentes lignocelulósicos, identificados como celulosa, hemicelulosas y lignina, llegando ésta última a tener una producción de incluso 50 millones de toneladas al año 2004 [3]. Actualmente la lignina extraída se emplea para producción de energía.

Sin embargo, la lignina es un polímero con propiedades químicas y estructura interesante y puede ser empleada para la generación de productos de valor agregado, esto gracias a su capacidad química, puede cumplir funciones como dispersante, aglomerante, emulsionante y estabilizador de emulsiones [3]. Lo anterior, hace importante el establecer y analizar su estructura y composición, al final de los procesos de biorefinería, debido a que las propiedades de la lignina dependen de la fuente y del método empleado para su extracción [4].

De igual forma, la recuperación de lignina a partir del licor de cocción del proceso Kraft, permite explorar sus futuros aprovechamientos e incluso disminuir la cantidad del efluente a tratar, dando lugar a un beneficio económico y ambiental. Lo anterior, debido a las propiedades químicas y la particular estructura que presenta la lignina, lográndose obtener una amplia variedad de productos químicos, especialmente compuestos aromáticos, así como combustibles. Siendo un hecho que la lignina puede convertirse en la mayor fuente de aromáticos en una economía basada en biomasa [5].

1.3 Hipótesis.

Con el conocimiento de la composición, estructura y determinación de los grupos funcionales presentes en la lignina, generada en procesos de biorefinería, se podrán proponer vías alternas para su potencial uso en la generación de productos de valor agregado.

1.4 Objetivos.

1.4.1. Objetivo General.

Determinar la composición y estructura, así como los grupos funcionales presentes en la lignina proveniente de procesos de biorefinería (Kraft y bagazo de agave), mediante técnicas químicas y espectroscópicas para proponer vías alternas de su aprovechamiento.

1.4.2 Objetivos Específicos.

1. Obtener muestras hidrolizadas de material lignocelulósico a partir del bagazo de agave y licor negro proveniente del proceso Kraft.
2. Separar la fracción de lignina presente en las muestras obtenidas a partir de la hidrólisis del bagazo de agave y del licor negro del proceso Kraft.
3. Analizar la estructura y composición de las fracciones de lignina mediante técnicas espectroscópicas (IR, RMN y EM) y químicas (análisis elemental y de grupos funcionales).
4. Determinar los grupos funcionales (metoxilos, hidroxilos alifáticos y fenólicos) presentes en las muestras de lignina recuperadas.
5. Proponer vías alternas de uso de la lignina acorde al análisis estructural encontrado en el objetivo anterior.

1.5 Alcance de la Investigación

De acuerdo con los objetivos planteados en el presente trabajo fue posible abundar en el conocimiento de la identificación, cantidad y relación estructural de los grupos funcionales que le confieren propiedades fisicoquímicas y reactivas a la lignina, para ser utilizada en la generación de productos de valor agregado que permitan utilizar de forma integral la materia lignocelulósica. Es de esta forma es que se proponen algunas potenciales

alternativas para el uso de la lignina proveniente del licor negro Kraft, así como la presente en el bagazo de agave.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1 Biorefinería

2.1.1 Concepto de Biorefinería

“El concepto de biorefinería implica utilizar integralmente la biomasa lignocelulósica para la producción de biocombustibles, celulosa, hemicelulosas, lignina y productos derivados” [1]. Siendo la primordial finalidad el reemplazar los combustibles fósiles.

La situación actual indica que la demanda de alimentos, energía, movilidad, materiales químicos y otros, se incrementará en un futuro cercano. Actualmente del 80 al 90% de las fuentes fósiles son empleadas para producción de energía y transportación, entendiéndose de esta forma la necesidad de innovar tecnología y procesos que permitan el uso adecuado de los lignocelulósicos, bajo el concepto de la biorefinería, cuyo auge ha venido a darse por lo anterior comentado. [6]

El uso efectivo de la biomasa, principalmente materiales lignocelulósicos, implica la investigación, innovación e implementación de biorefinerías multiproceso. Siendo necesario identificar dos ideas importantes, la primera idea es establecer una cadena de valor, donde en cada eslabón de la cadena se identifiquen y aislen los compuestos de valor agregado mientras que la biomasa remanente sea después convertida a un sustrato universal de donde puedan obtenerse otros compuestos, y la segunda, implica una cadena de procesos integrados, siguiendo de forma análoga a la industria petroquímica, donde el sustrato es primero convertido a bloques de compuestos de donde otros compuestos químicos son obtenidos. [1] Algunos de los procesos termoquímicos y bioquímicos del material lignocelulósico, se pueden observar en la figura 2.1.

La lista de productos puede ser diseñada para dar la mejor economía total posible. Dentro de esta idea, la lignina y los extractos que son “desechados” pueden ser procesados para generar productos de valor agregado y no sólo ser utilizados como una fuente de combustible dentro del proceso. [7]

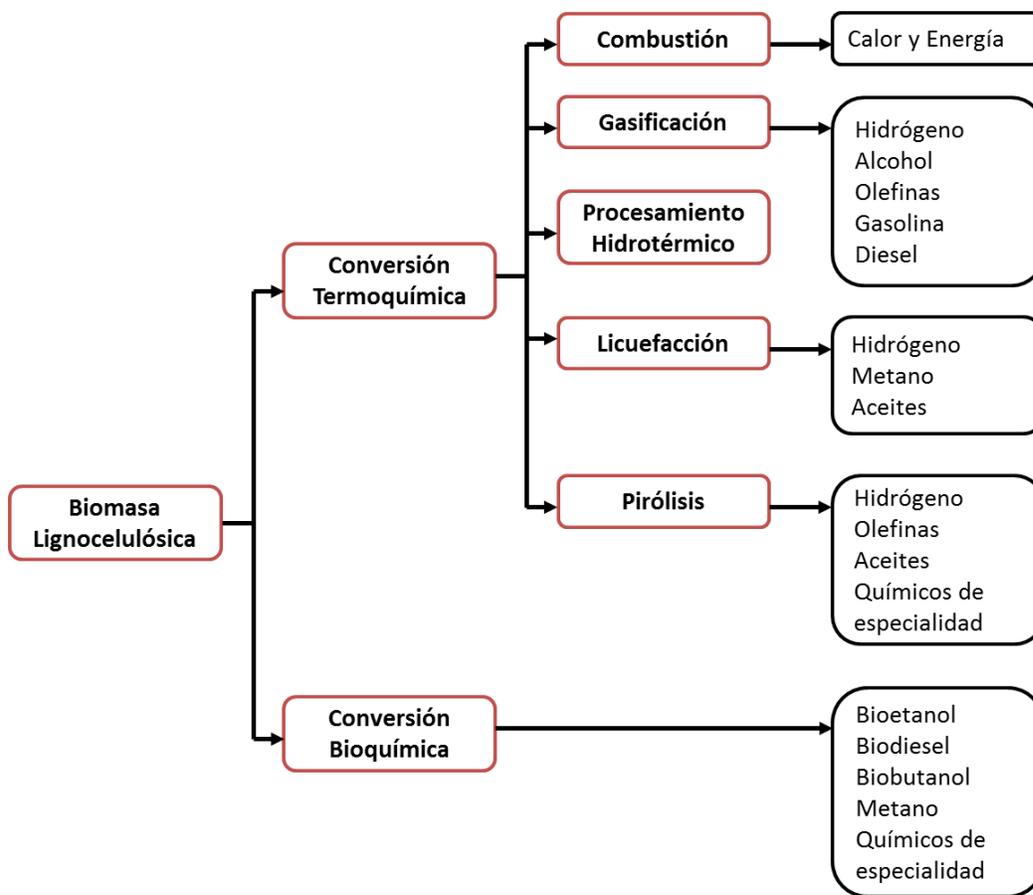


Figura 2.1 Procesamiento termoquímico y bioquímico de biomasa lignocelulósica. ^[1]

2.1.2 Composición del material lignocelulósico y sus usos.

Los lignocelulósicos son la fuente más abundante de biomasa sin uso particular y su disposición no implica un impacto al entorno. De forma general, se componen en un 40 – 50% de celulosa, 25 - 30% de hemicelulosas y 15 – 20% de lignina y otros compuestos extraíbles.

La celulosa es un polímero lineal, que presenta cadenas laterales alternadas, de glucosas unidas mediante enlaces β -(1-4)-glucosídicos, las hemicelulosas son ramificaciones de heteropolímeros compuestos por D-xilosa, L-arabinidosa, D-manosa, D-glucosa, D-galactosa y D-ácido glucorónico. La lignina se forma principalmente por tres componentes fenólicos: alcohol p-coumarílico, coniferílico y sinapílico. La síntesis de la lignina ocurre

por la polimerización de los mencionados alcoholes cuya razón depende del tipo de planta, tejidos maderables y capas de la pared celular [1].

En la figura 2.2, se puede observar la composición del material lignocelulósico de forma general y así mismo, es posible observar el acomodo estructural de los componentes celulosa, hemicelulosas y lignina.

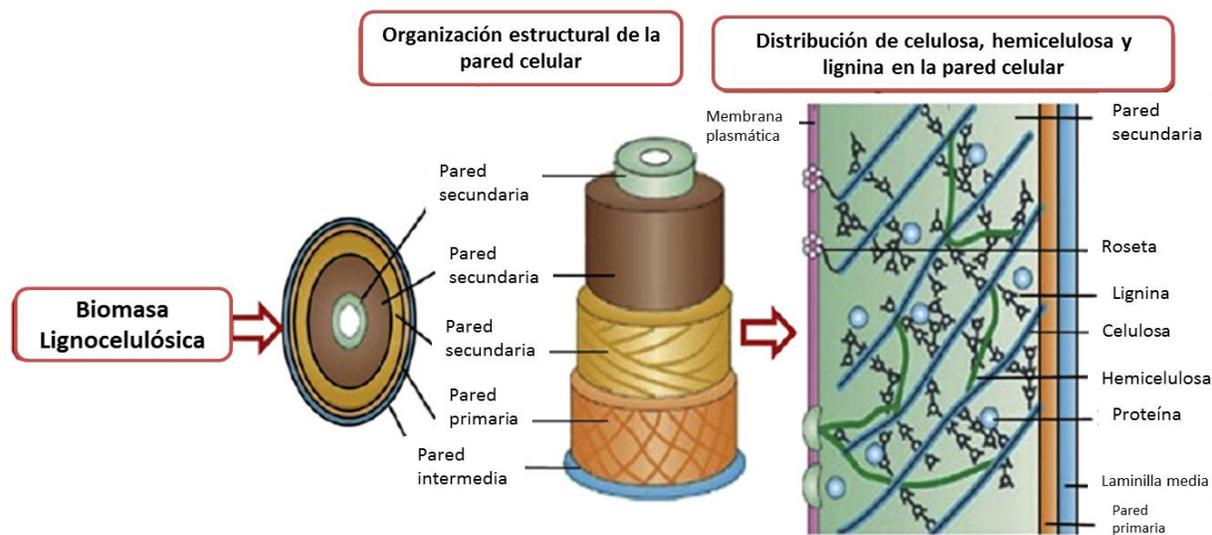


Figura 2.2 Diagrama ilustrativo de la composición de los lignocelulósicos.^[1]

Las cadenas de celulosa son empaquetadas en microfibrillas que son estabilizadas a su vez por puentes de hidrógeno. Dichas fibrillas son unidas entre sí por las hemicelulosas y polímeros amorfos de diversos azúcares así como por pectina o incluso, lignina. Las moléculas individuales de las mencionadas fibrillas que se presentan en la celulosa cristalina, son tan ajustadas que incluso ni pequeñas moléculas como el agua pueden entrar al complejo formado. Algunas partes de las microfibrillas tienen regiones poco ordenadas o cristalinas, relacionándose a una región amorfa. El alto peso molecular y su estructura terciaria, hacen a la celulosa natural insoluble en agua.

En general, las paredes celulares se dividen como primaria (PP) y secundaria (PS). La distribución de celulosa, hemicelulosas y lignina varía considerablemente entre estas capas. La pared secundaria se compone por PS1, PS2 y PS3 donde PS2 es usualmente más

delgada que las otras y contiene una mayor proporción de celulosa. La laminilla media compuesta, que une dos células adyacentes, está casi por completo formada por lignina. [8]

En la tabla 2.1, es posible apreciar las composiciones de diferentes tipos de biomasa lignocelulósica, de acuerdo a su contenido en celulosa, hemicelulosas, lignina y otros compuestos que pueden ser extraíbles (como resinas).

| Tabla 2.1 | <i>Contenido de celulosa, hemicelulosas y lignina en diferentes biomásas lignocelulósicas en base seca.^[8]</i> | | | |
|----------------------------|---|----------------------|----------------|--------------------|
| | Celulosa | Hemicelulosas | Lignina | Extractivos |
| | (%) | (%) | (%) | (%) |
| Maderas duras | 40 - 55 | 24 - 40 | 18 - 25 | 3 - 8 |
| Maderas blandas | 45 - 50 | 25 - 35 | 25 - 35 | 2 - 5 |
| Cáscaras de frutos | 25 - 30 | 25 - 30 | 30 - 40 | -- |
| Mazorcas de maíz | 45 | 35 | 15 | -- |
| Pastos | 25 - 40 | 35 - 50 | 10 - 30 | -- |
| Papel | 85 - 99 | 0 | 0 - 15 | -- |
| Paja de trigo | 30 | 50 | 15 | -- |
| Hojas | 15 - 20 | 80 - 95 | 0 | -- |
| Semillas de algodón | 80 - 95 | 5 - 20 | 0 | -- |
| Papel periódico | 40 - 55 | 25 - 40 | 18 - 30 | -- |
| Pulpa residuo | 60 - 70 | 10 - 20 | 5 - 10 | -- |
| Desechos sólidos primarios | 8 - 15 | -- | 24 - 29 | -- |
| Pasto varilla | 45 | 31 | 12 | -- |
| Bagazo de caña | 22 | 15 | 11 | -- |
| Paja de trigo | 37 - 41 | 27 - 32 | 13 - 15 | 5 - 9 |
| Tallo de maíz | 39 - 47 | 26 - 31 | 3 - 5 | 1 - 3 |

2.1.3 Usos energéticos de material lignocelulósico.

Con la posibilidad futura de disminución y accesibilidad de los combustibles fósiles como fuente principal para la generación de energía, químicos y combustibles, se espera incrementemente en un futuro no lejano la fracción de energía y químicos que son obtenidos a partir de biomasa. Los gobiernos del mundo incluso, han apostado en invertir en la búsqueda de nuevas fuentes alternas y renovables de energía, así mismo han establecido legislaciones que promueve el uso de dichas fuentes energéticas. [5]

Ha sido establecido que la biomasa como una fuente de energía tiene gran cantidad de ventajas debido a que el uso de biomasa es esencialmente carbono neutro y además ofrece un almacén energético en contraste con otras fuentes renovables de energía. [9] La producción de biocombustibles y bioenergía a partir de residuos lignocelulósicos constituye una de las mayores soluciones para la mitigación del efecto invernadero causado por las emisiones de gases y de igual forma ofrecen una alternativa al uso de combustibles fósiles. [10]

2.2 Lignina.

2.2.1 Generalidades.

La industria de pulpa y papel reportaba en el 2004 una producción de 50 millones de lignina extraída, sin embargo al no existir un mercado real que promueva la generación de nuevos productos de valor agregado, el mayor uso de la lignina se cierra a la producción de agentes dispersantes o adhesivos, o su inclusión, utilizándola en el proceso como combustible. Se reportó también que alrededor del 2% de la lignina proveniente de la industria de papel y pulpa se lograba comercializar, no siendo así el restante de la misma que sólo es empleada como fuente de energía, siendo innegable que la transformación de la lignina presenta un potencial importante como fuente para la producción de combustibles o químicos a granel. [5]

2.2.2 Estructura y composición.

La lignina es un polímero tridimensional altamente ramificado con una gran variedad de grupos funcionales que proporcionan centros activos para interacciones químicas y biológicas. [3] Su síntesis se lleva a cabo al inicio de la formación de la pared celular secundaria, dependiendo de la especie de la planta y del tipo de célula, es uniformemente distribuida en la delgada pared compuesta, que está formada por la lamela media y las paredes primaria y secundaria de células especializadas. La lignina se forma por polimerización oxidativa de monolignoles del alcohol *p*-hidroxicinámico provenientes de la ruta de los fenilpropanoides, difiriendo en el número de los grupos metoxilo en el anillo aromático. [11]

Los primeros avances referentes a la elucidación de la ruta que conlleva a la síntesis de los monómeros de la lignina, y la posterior formación de ésta, ha sido estudiada principalmente en angiospermas, cuyos resultados permiten representar de forma esquemática la ruta de los fenilpropanoides que llevan a la síntesis de los monolignoles, dicha ruta se puede observar en la figura 3, donde es evidente la participación de enzimas del tipo deshidrogenasa y la presencia de compuestos acetilados y unidos Coenzima A.

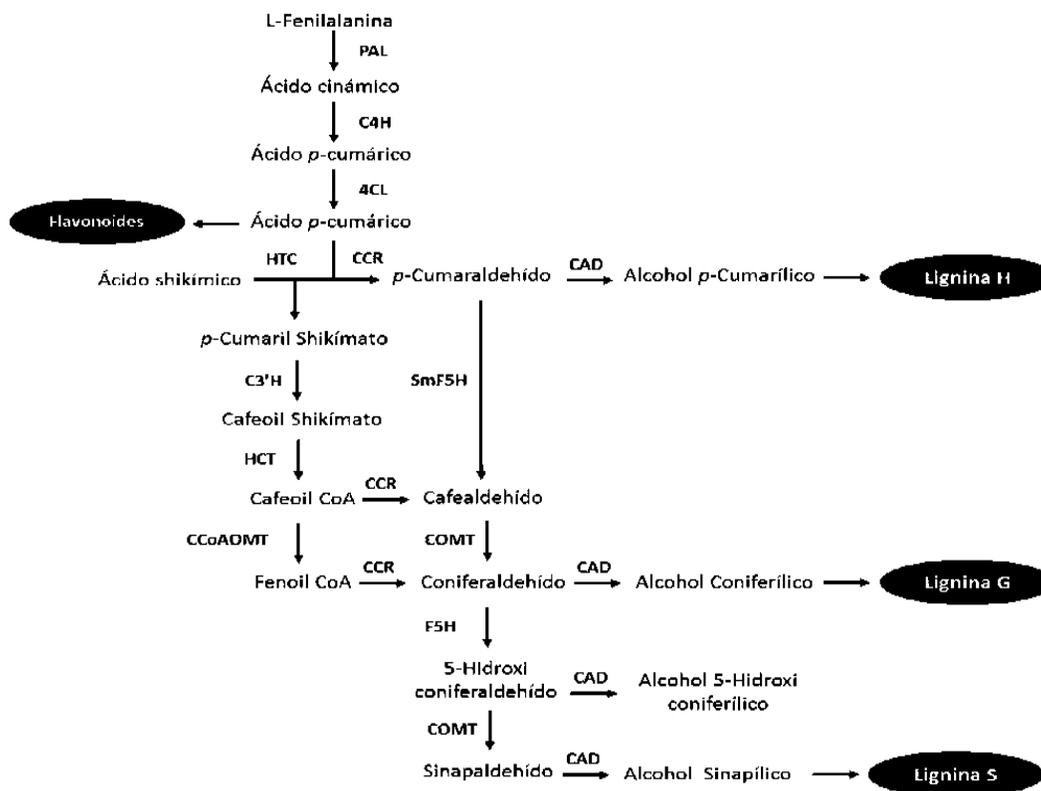


Figura 2.3 Esquema de la ruta de los fenilpropanoides que conlleva a la biosíntesis de los monolignoles.^[11]

Éste componente lignocelulósico, cumple funciones estructurales y de transporte, al rellenar los espacios del esqueleto de la planta formado por la celulosa y hemicelulosas, también le brinda soporte mecánico a la célula e hidrofobicidad a la pared celular, siendo éste último un prerequisite para un eficiente transporte de agua y nutrientes. [1] Algunas otras propiedades observadas de la lignina son su alta resistencia al ataque químico, su actividad antimicrobiana y antimicótica, capacidad antioxidante, absorción de radiación UV e inclusive han sido estudiadas sus propiedades retardadoras de llama. [4]

La lignina disponible en el mercado procede de una serie de procesos, mayoritariamente de la industria del papel, lo cual provoca que en su caracterización puedan aparecer grupos funcionales distintos a los nativos. Los principales grupos funcionales en la lignina incluyen los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos. [3]

Se indica a la lignina como un material molecular entrecruzado basado en la estructura de un monómero fenilpropanoide. El peso molecular común de lignina aislada se encuentra en el rango de 1000 a 2000 g/mol, sin embargo el desconocimiento del grado de polimerización natural y su innegable fragmentación durante la extracción, hacen difícil una medición de la masa molecular de la lignina. [11] Es importante mencionar que la composición, el peso molecular y la cantidad de lignina difiere de planta a planta, decreciendo la abundancia de la lignina en el siguiente orden: maderas suaves, maderas duras y pastos. [5]

Los monómeros estructurales de la lignina consisten en un mismo esqueleto fenilpropanoide pero difieren en el grado de la sustitución de oxígeno en el anillo fenólico. La estructura H (4-hidroxifenil o *p*-Coumaril) tiene un único grupo hidroxilo o metoxilo, la estructura G (Guayacil) presenta dos y la estructura S (Siringil) tiene tres, como es posible observar en la figura 2.4.

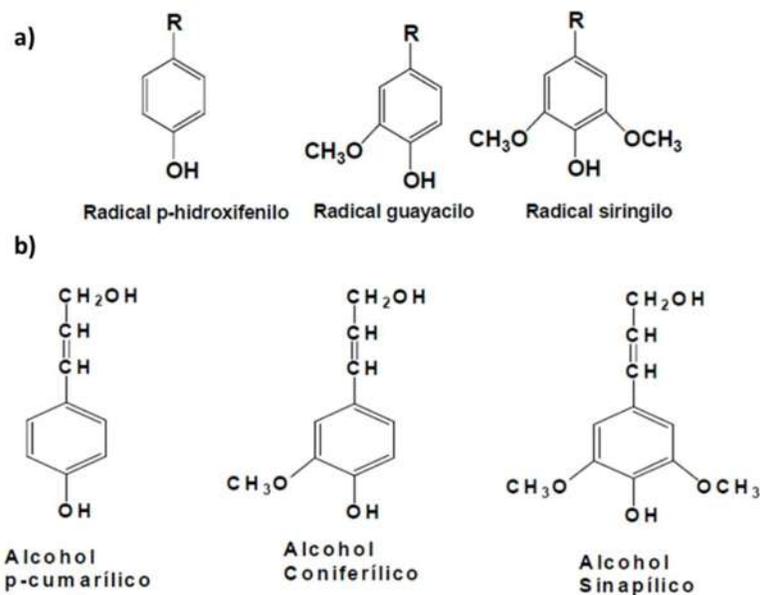


Figura 2.4 Unidades (a) y monómeros (b) básicos de la lignina.^[3]

También se han encontrado otros monómeros de la lignina como resultado de la oxidación alcalina con óxido cúprico a la que se somete la mencionada estructura [12].

Entre los monómeros caracterizados es posible distinguir derivados de los monómeros básicos de la lignina mostrados en la figura 2.5, los anteriores difieren de los tres monolignoles básicos en la región del radical, pudiendo ser éste un aldehído, carboxilo o un grupo vinílico.

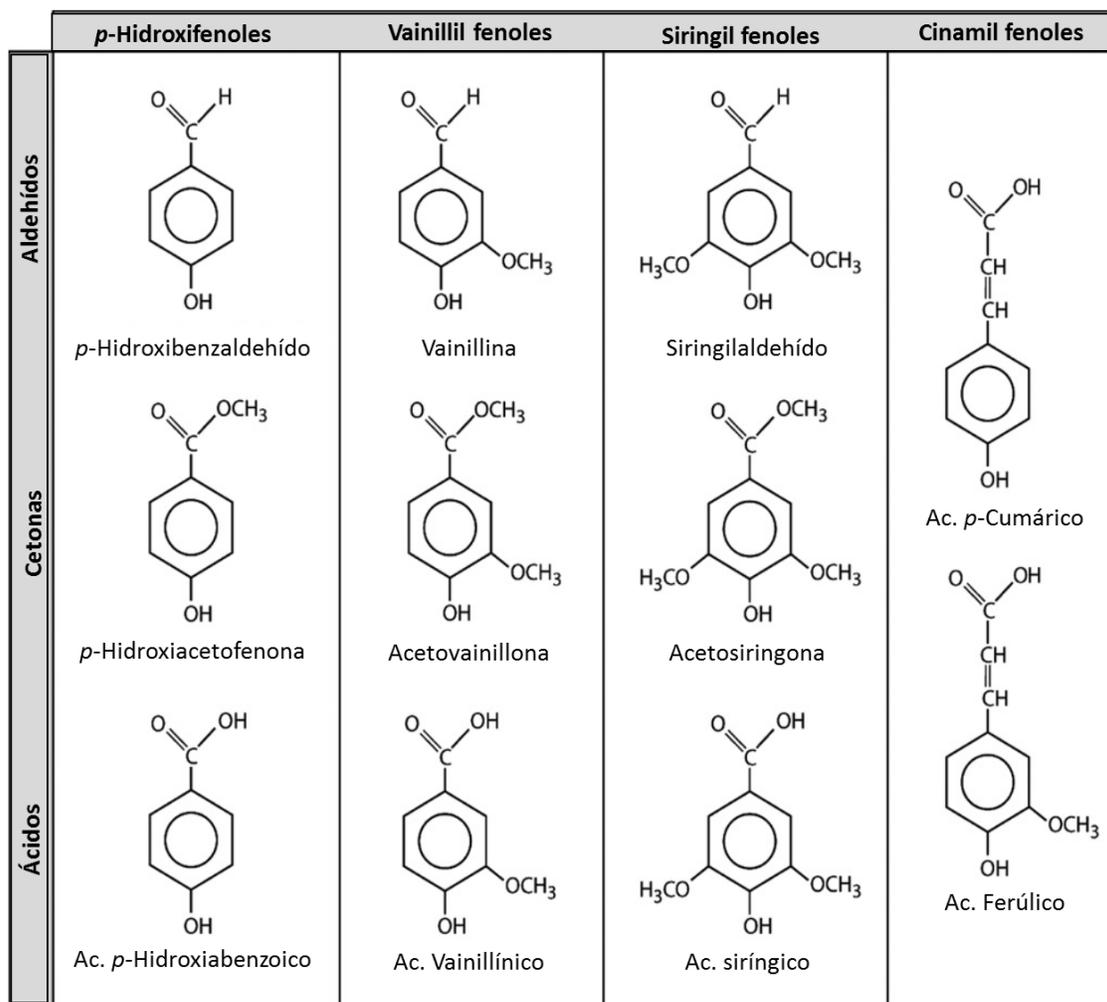


Figura 2.5 Monómeros de lignina resultantes de la oxidación alcalina con CuO.^[12]

2.2.3 Enlaces presentes entre los monómeros de la lignina

Los enlaces tanto Carbono-Carbono como Carbono-Oxígeno son ambos identificados en la lignina. El grado de entrecruzamiento de la lignina, y por ende la rigidez de su estructura, depende del grado de sustitución. Así para el caso de maderas suaves, la estructura G es dominante, mientras que en maderas duras, las ligninas contienen

normalmente una mezcla de las estructuras S y G, siendo la S la mayoritaria, mientras que la estructura H es predominante en ligninas de pastos. [4]

Los enlaces presentes en la lignina incluyen β -O-4, 5-5, β -5, 4-O-5, β -1, dibenzodioxocina y β - β , siendo el enlace β -O-4 el enlace dominante en más de la mitad de las estructuras de unión propias de la lignina. [5] La abundancia relativa de los tipos de enlaces en algunas maderas suaves y maderas duras se muestra en la tabla 2. Resaltando que el enlace predominante en ambas maderas es el β -O-4. Las maderas duras contiene cerca de 1.5 veces más enlaces β -O-4 en comparación con la lignina de las maderas suaves. [13] Un porcentaje aproximado de los tipos de enlaces en las maderas suaves y duras, se puede observar en la figura 2.6.

La composición de la lignina presente en las maderas suaves y duras discrepa en la abundancia de los alcoholes *p*-coumarílico, coniferílico y sinapílico. Los alcoholes coniferílicos componen cerca del 90% de la lignina de maderas suaves, mientras que en la lignina de maderas duras, existen proporciones similares de alcohol coniferílico y sinapílico. [5] Los grupos metoxilo adicionales de los anillos aromáticos evitan la formación de enlaces 5-5 o dibenzodioxocina, teniendo como consecuencia que la lignina de maderas duras tenga una estructura mucho más lineal en comparación con la de maderas suaves. [5, 13] La presencia de diversos grupos funcionales como: metoxilos, hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, alcoholes bencílicos no cíclicos. Benciléter y carbonilos; permite la reactividad de la lignina en varias reacciones químicas de interés. [13]

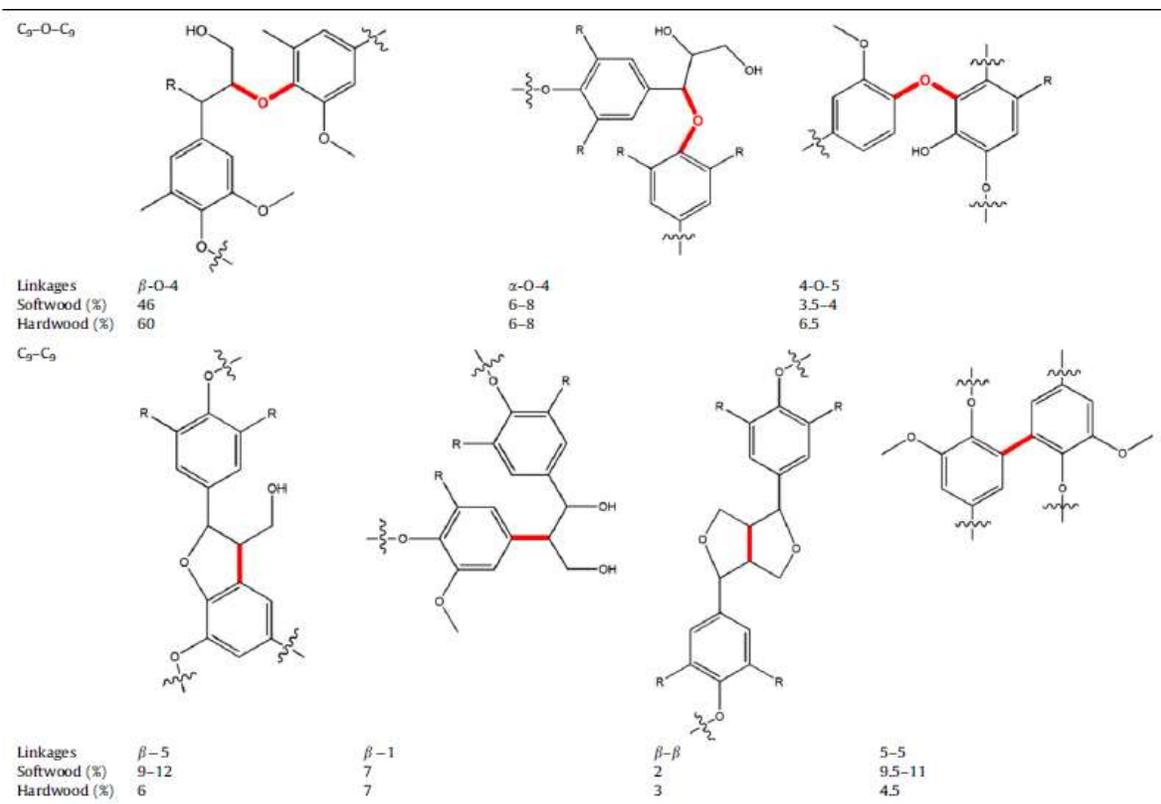


Figura 2.6 *Proporciones de los enlaces entre las unidades de la lignina en maderas suaves y duras.*^[13]

2.3 Fuentes y Métodos de Extracción de Lignina

La extracción de lignina del material lignocelulósico se realiza bajo condiciones donde la lignina es degradada progresivamente a fragmentos de bajo peso molecular, resultando en cambios de sus propiedades fisicoquímicas. Sin importar el origen de la lignina, el método extractivo tendrá una fuerte influencia en la composición y propiedades de la lignina extraída. [4]

Las ligninas que se obtienen de maderas son un subproducto de pulpeos químicos de la madera, entre ellos es posible mencionar: pulpeo sulfito o Kraft, pulpeo a la soda, organosolvente modificado o variaciones de los mismos. [14]

El presente trabajo aborda y explica dos procesos de alto impacto y gran uso de material lignocelulósico, siendo éstos el método de pulpeo Kraft y la hidrólisis del bagazo de agave residual de la producción de bebidas alcohólicas y bioetanol.

2.3.1 Proceso Kraft.

El proceso Kraft o del Sulfato es actualmente el principal método para obtención de pulpa y papel obteniéndose grandes cantidades de lignina. Emplea hidróxido de Sodio y Sulfato de Sodio bajo condiciones altamente alcalinas para romper los enlaces éter de la lignina. El proceso de deslignificación ocurre en tres etapas: la primera a 150 °C y es controlada por la difusión, la segunda fase ocurre entre 150°C y 170°C y la tercera se lleva a cabo a temperaturas aún mayores. El porcentaje de deslignificación es del 90% en peso y ocurre en la segunda etapa, siendo posible la recuperación de lignina, al disminuir el pH del licor negro entre 2 a 3.5 con ácido mineral, preferentemente ácido sulfúrico, o dióxido de carbono. [15]

En México, la producción de pulpa lignocelulósica, a partir de madera, tuvo una cantidad promedio de 358.85 miles de toneladas al año en el periodo comprendido entre 1983 a 1996 y según se ha reportado que por cada tonelada de pulpa se tienen de forma aproximada 0.4 toneladas de lignina potencialmente recuperables [16, 17].

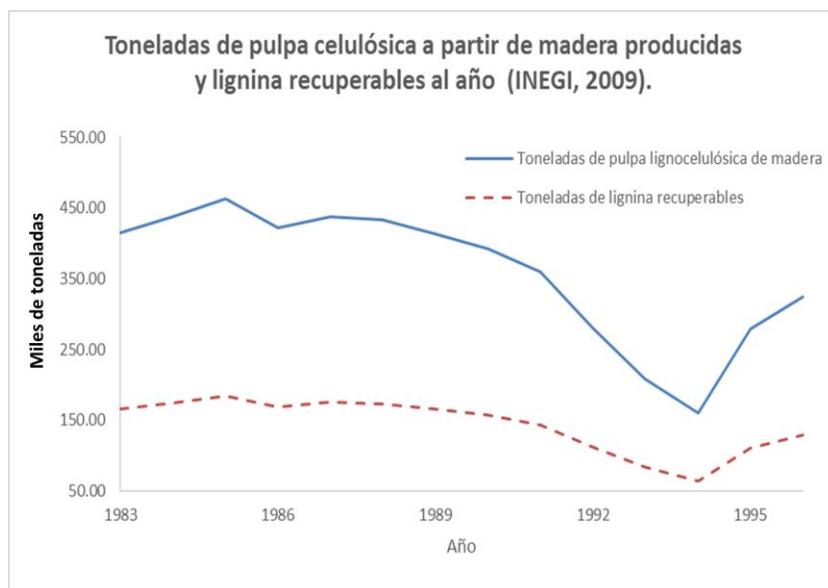


Figura 2.7 Producción de pasta lignocelulósica anual y aproximación de la lignina recuperable.^[16]

La lignina obtenida por éste método presenta grupos alifáticos tiol, llamada lignina Kraft. Esta lignina es hidrofóbica y se requiere modificarla, debido a su alto contenido de azufre (1 al 2%), para mejorar su reactividad y ha sido empleada principalmente en generación de energía

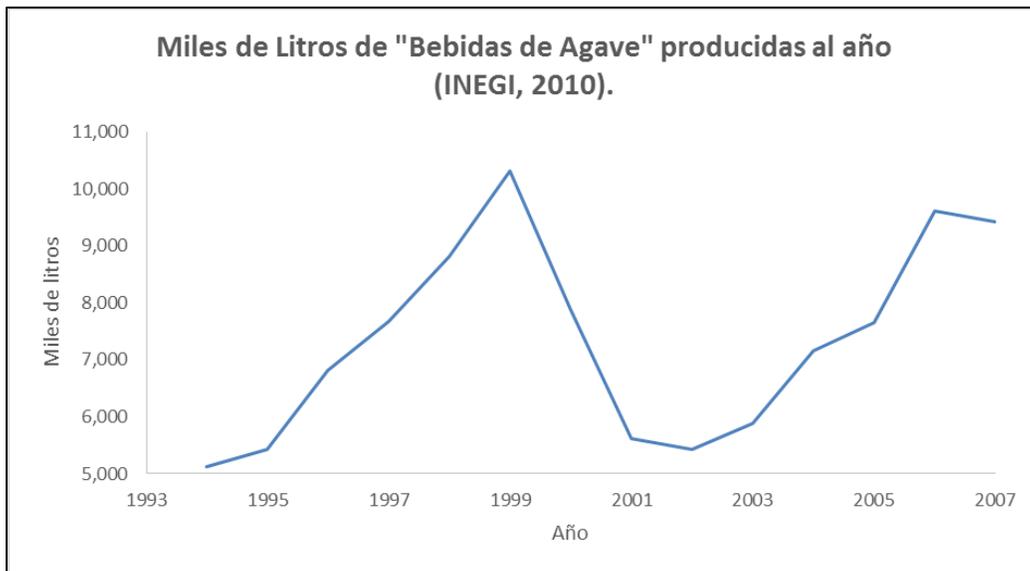
2.3.2 Hidrólisis del Bagazo de Agave.

En México existe una generación de residuos agroindustriales que pueden ser utilizados de forma integral al abordarlos con el concepto de biorefinería. Dentro de dichos residuos industriales se encuentra el bagazo de Agave, planta de la cual existen 300 especies, y la mayoría de ellas, son utilizadas para la producción de bebidas alcohólicas y algunas otras, se han estudiado para ser incluidas en la cadena de producción de biocombustibles como el bioetanol. [19]

La industria tequilera en México es de suma importancia. Existe una continua y creciente demanda de bebidas alcohólicas da lugar a la producción de millones de litros anuales de este tipo de bebidas. Y aunado a ello, se encuentra también la generación de residuos, con el bagazo de agave uno de los principales. Se considera que aproximadamente el 40% del peso total del agave consumido corresponde a bagazo residual, por lo que se generan grandes volúmenes de este desecho y su disposición se ha vuelto un problema ambiental y económico.

La producción de bebidas derivadas de la planta de agave desde 1993 a 2007 se muestra en la figura 2.8a teniendo un promedio en la producción del 7,342.96 miles de litros.

a)



b)

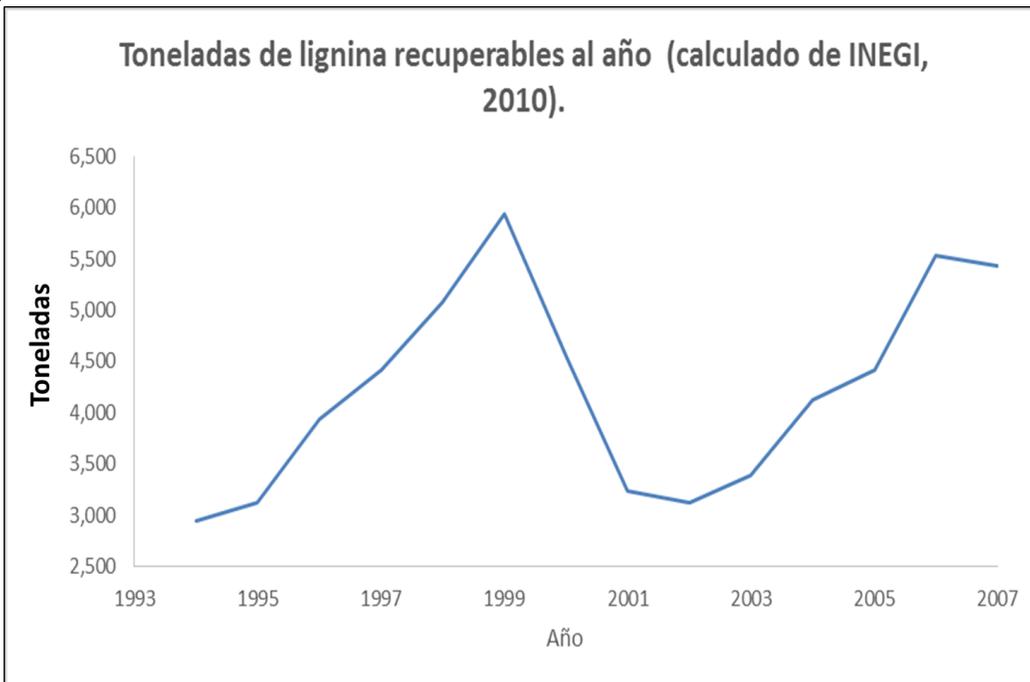


Figura 2.8. a) Producción anual de bebidas derivadas del agave.
 b) Lignina estimada recuperable a partir del bagazo de agave.^[18]

La cantidad de agave que se requiere para producir un litro de tequila es de 8 kg aproximadamente. Si se calcula que un 40% del total de la planta se tiene en forma de bagazo de agave y éste, presenta un contenido cercano al 18% de lignina, entonces, durante el periodo de 1993 a 2007, se tuvo un promedio de lignina recuperable de

aproximadamente de 4.429 millones de kilogramos de lignina. [18, 19]. Las estimaciones anuales calculadas se pueden observar en la figura 2.8b.

Se tiene poca información acerca de los procesos de obtención de lignina a partir de materiales no leñosos como el bagazo de agave. Uno de los procesos utilizados para extraer la lignina del bagazo se realiza mediante una hidrólisis ácida del material, donde las fibras se someten a un tratamiento con ácido sulfúrico a baja concentración, siendo del 2 al 4%, y alta temperatura que va desde los 90 hasta 120 °C. El ácido termina por atacar a los enlaces éter y logra la ruptura de la unión entre la celulosa y hemicelulosas en gran parte, a modo que los otros componentes lignocelulósicos se van durante el proceso de filtrado y la lignina es recuperada de forma rápida con cierto grado de impurezas.

Algunos de los productos reportados como obtenibles a través de dicho proceso son: guayacol, alcohol coniferílico, alcohol vainillínico, metoximetilfenol, ácido ferúlico, ácido hidroixibenzoico, entre otros. [19]

2.4 Potenciales usos de la lignina y sus derivados

La lignina tiene un gran potencial para ser usada como fuente renovable de combustibles y compuestos aromáticos, sin embargo las tecnologías que permitan su valorización han sido menos desarrolladas que aquellas para la utilización de los polisacáridos de la materia lignocelulósica. La conversión de lignina puede abrir una nueva ruta de producción de combustibles de bajo contenido de carbono y de compuestos aromáticos provenientes de fuentes fósiles, de tal manera que impacte en la viabilidad económica de la planta. [13]

Los productos derivados de la lignina pueden ser usados como combustibles, solventes, reactivos químicos y polímeros. De forma breve se exponen las potenciales aplicaciones de los compuestos derivados de la lignina como combustibles biorenovables y químicos aromáticos. [13]

2.4. Combustibles

El mapa de rutas para la conversión termoquímica de la lignina a combustibles líquidos, gaseosos o sólidos se muestra en la figura 2.9. Existen dos alternativas diferentes para la conversión de la lignina en combustibles: despolimerización y gasificación. De ambas se esperan altos rendimientos y de aquí que un proceso más económico sea alcanzado con la integración al proceso principal del tratamiento del material lignocelulósico. La lignina y sus derivados pueden ser usados como combustibles en las siguientes formas: lignina sólida, gas de síntesis, hidrógeno y aromáticos. [13]

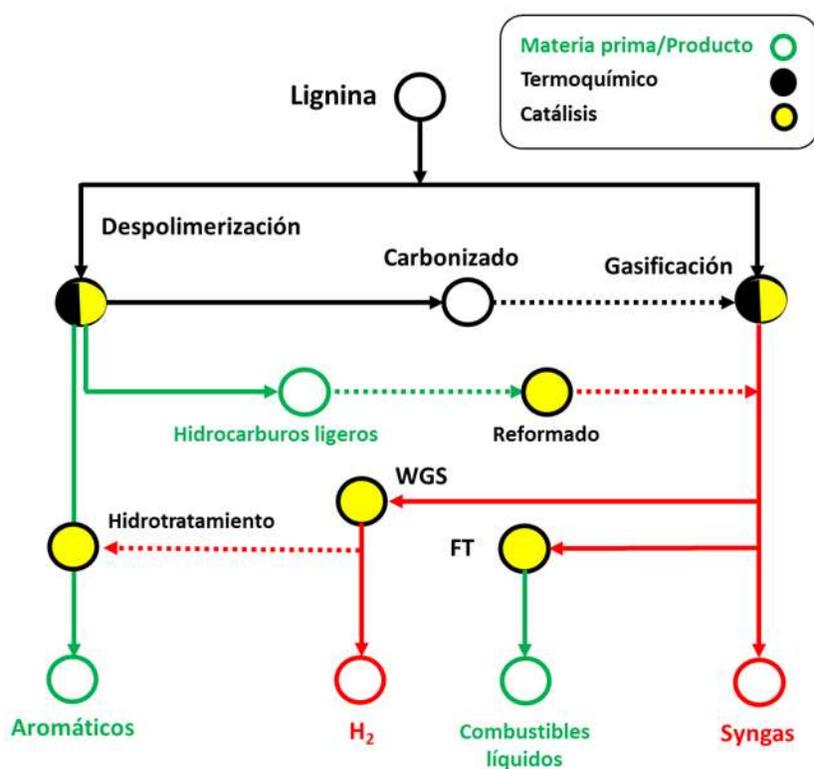


Figura 2.9 Rutas para la conversión de lignina en combustibles.^[1]

2.4.2 Compuestos químicos aromáticos

Compuestos aromáticos de bajo peso molecular son usados generalmente en una variedad de industrias como solvente o reactivo químico. De acuerdo con el uso de los aromáticos derivados de la lignina, se tiene dos escenarios:

i) Producción de los compuestos aromáticos más comunes (benceno, tolueno, xileno) que son fácilmente incorporados a productos y procesos industriales ya existentes.

ii) Producción de fenoles alquilados con alto grado de similitud a los monolignoles que ocurre en lograr modificar los procesos industriales existentes para poder incorporar los monolignoles extraíbles de la lignina.

De tal forma es que la lignina puede ser utilizada como materia prima para la generación de nuevos productos mediante técnicas ya desarrolladas o novedosas. En la figura 2.10 se muestra un esquema de potenciales aplicaciones de la lignina según resulte su caracterización química y estructural.

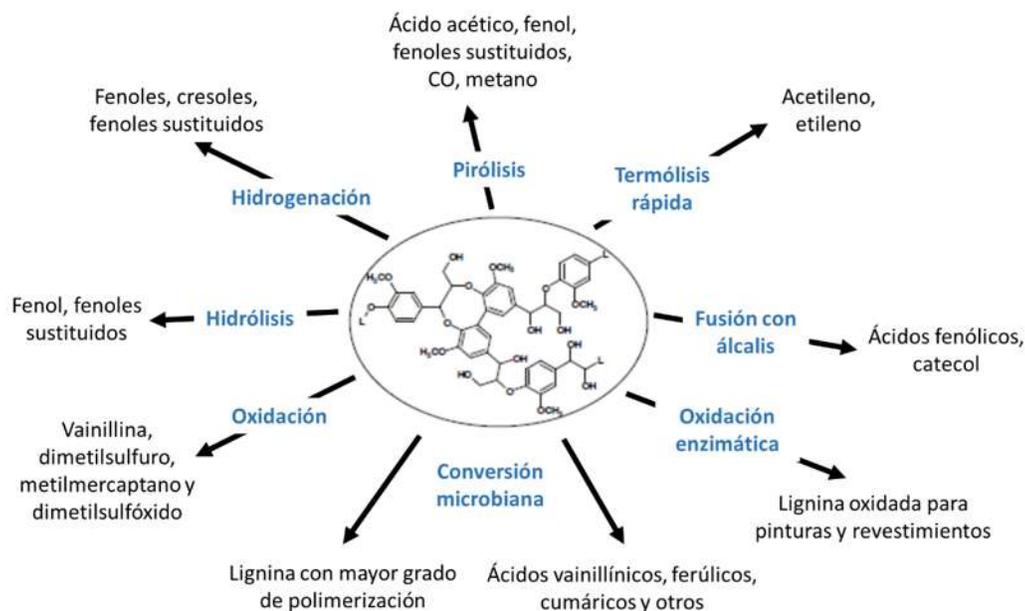


Figura 2.10 Esquema sumario de transformaciones catalíticas de la lignina.^[20]

2.5 Otros trabajos relacionados con la lignina

2.5.1 Producción de un Biocombustible hidrógeno-enriquecido

Se lograr la transformación de la lignina a líquidos con el objetivo de obtener combustibles a partir de ésta fracción de la biomasa lignocelulósica. Se hace necesaria la incorporación de hidrógeno adicional para producir productos líquidos solubles en petróleo,

estables y no polares, lo anterior debido al alto contenido de oxígeno y la dominante presencia de estructuras aromáticas en la lignina. Se emplea un sistema cerrado de pirólisis de un sólo paso que comprende la despolimerización así como la desoxigenación. [6]

2.5.2 Aprovechamiento de la lignina en adhesivos

Logra la formulación de adhesivos a partir de la lignina despolimerizada en medio alcalino. Los adhesivos se aplican a la producción de tableros de partículas. Se caracterizaron ligninas técnicas de cinco orígenes distintos al proceso Kraft, para determinar su composición química y sus características estructurales. Se logró establecer la fórmula C_9 expandida de cada lignina. Después la caracterización se completó para determinar su potencial frente a su posterior incorporación en los adhesivos. [3]

2.5.3 Caracterización de ligninas industriales

Estudia distintos tipos de ligninas obtenidas de diversas industrias de Estados Unidos, India y Canadá, las cuales emplean diferentes métodos de obtención de la lignina. Encuentran divergencias en la composición elemental de dichas ligninas, pero todas presentaron casi el mismo contenido de carbón. Sin embargo un análisis estructural demostró diferentes patrones de enlace o arreglo de los grupos funcionales, e incluso, discrepan en cuanto al tipo de grupo funcional predominante. [21]

CAPITULO III: METODOLOGÍA

Para llevar a cabo el presente proyecto, se realizaron las siguientes fases: obtener, purificar y caracterizar la lignina a partir de licor negro Kraft e hidrólisis ácida seguida de hidrólisis enzimática. Cada una de las anteriores se divide en otras etapas como se ha descrito a continuación.

3.1 Obtención y Purificación de Lignina a partir de Licor Negro Kraft

3.1.1 Recolección y Almacenamiento de la muestra.

Las muestras de licor negro Kraft fueron proporcionadas por la planta del grupo papelerero SCRIBE S.A de C.V ubicada en las afueras del municipio de Morelia, Michoacán, y consistieron en licor negro Kraft previo a tren de evaporadores (LNE).

Las muestras se recolectaron en volúmenes de un galón en recipientes de PET, se conservaron a 4 °C hasta el día de su análisis. Cabe señalar que las muestras se encontraban en una temperatura superior a 90 °C al momento de su recolección.

3.1.2 Tratamiento previo del Licor negro.

Una vez que se han determinado las características físicas del licor negro, se procede a realizar una adecuación del mismo para obtener lignina pura. La adecuación consistirá en dos fases importantes donde se realiza la eliminación de los iones metálicos libres en el licor, y en la segunda fase, se realiza la precipitación de la lignina por métodos ácidos.

3.1.2.1. Quelación de iones metálicos libres. ^[12]

Al volumen de licor negro se le agrega EDTA-disódico en una relación aproximada de 1g por cada 50 mL de licor. La mezcla se somete a agitación suave durante 15 minutos y se prosigue con el tratamiento del licor.

3.1.3 Separación de lignina a partir de licor negro Kraft.

Para lograr la separación de la lignina de la matriz del licor negro tratado, se emplea el método de precipitación ácida utilizando un ácido mineral.

3.1.3.1 Precipitación con ácido sulfúrico. ^[11]

La precipitación de lignina se lleva a cabo mediante la acidificación del licor negro Kraft, con esto se recuperó la parte de la lignina insoluble en ácido. Se mezclaron 40mL de licor negro a temperatura ambiente (25°C) con volúmenes de ácido sulfúrico al 30% en peso hasta alcanzar un pH igual a 2 y la mezcla se mantuvo en agitación constante. Al tiempo que se alcanzó el valor del pH establecido, se procede a centrifugar la muestra a 3500 rpm durante 15 minutos. Posteriormente se recupera el precipitado y se resuspende en agua deionizada para entonces realizar una filtración a vacío usando un embudo de Buchner. Se lava el filtrado con agua desionizada hasta que el filtrado tenga un pH neutro. El filtrado lavado se seca a 50°C durante 12 horas en un horno de secado. La extracción de lignina se realizó por triplicado.

3.2 Obtención y Purificación de Lignina a partir de Bagazo de Agave.

3.2.1 Recolección y Almacenamiento de la muestra.

Se obtuvieron piñas jimadas de agave, proveniente la industria mezcalera del poblado de La Piedad, Michoacán, se almacenaron a temperatura ambiente hasta su posterior preparación para el análisis.

3.2.2 Preparación de la muestra (Molienda y Secado).

Las piñas fueron cortadas en trozos menores a 30 cm de longitud, posteriormente los mismos fueron tratados en un molino de forraje portátil con motor de 5 hp, para lograr su reducción de tamaño. El molido fue recolectado en bolsas negras de plástico y se almacenó en refrigeración a 4 °C hasta su segunda molienda.

Porciones de 50 g de molido de piña de agave, fueron secados en horno a 80 °C durante 3 horas para tener peso constante en la muestra. La muestra seca se procesó en un molino de bolas hasta un tamiz del número 20 y se colectará en un frasco contenedor de vidrio.

3.2.3 Hidrólisis ácida del molido de la piña de agave. ^[20]

La técnica de hidrólisis ácida se realizó utilizando ácido sulfúrico al 2%, el cual fue agregado a un matraz Erlenmeyer que se introdujo al autoclave a una temperatura de 120°C durante 1 hora. La relación sólido/líquido fue de 1:10 (molido de agave/solución). El ensayo se realizó por triplicado, utilizando 5g de la muestra del molido de bagazo de agave para cada uno. Terminado el tiempo, se llevó a cabo una filtración a vacío donde el retenido se consideró como lignina de bagazo de agave (LBA).

3.3 Determinación de Cenizas

Permite conocer la cantidad de cenizas que están presentes en determinada cantidad del material seco que se somete a calcinación. Para determinar el contenido de cenizas en las tres muestras de lignina se siguió el procedimiento descrito en la norma TAPPI 211 om-85. Para ello se utilizaron crisoles de porcelana limpiados con HCl concentrado y sometidos a calentamiento en mufla a 575 °C hasta llevarlos a peso constante. Se pesaron 200 mg de cada muestra de lignina en crisoles que se calentaron durante 6 horas a 575 °C. El ensayo se realizó por triplicado para cada muestra. Se determinó la cantidad de cenizas presentes pesando de nuevo el crisol y se calculó el contenido en porcentaje sobre la cantidad de muestra de lignina.

3.4 Determinación de humedad

Describe la cantidad de agua presente en la muestra y se reporta dicho contenido en porcentaje. Se utilizó un equipo KARL-FISCHER

3.5 Análisis Elemental.

Para el estudio de composición elemental de las muestras de lignina, éstas se sometieron a una temperatura de combustión de 1150 °C y una temperatura de reducción de 850 °C en un analizador elemental ELEMENTAR modelo Vario Micro Cube. Se utilizó Sulfanilamida como estándar.

3.6 Identificación de Grupos Funcionales.

3.6.1 Grupos Metoxilo.

La determinación en porcentaje de grupos funcionales metoxilo permite conocer la presencia de los mismos e incluso un elevado porcentaje puede indicar la presencia mayoritaria de algún monómero de la lignina sobre los demás. El procedimiento implica mezclar 150 mg de lignina con ácido sulfúrico concentrado (98%). La mezcla se transfiere a un matraz reactor y se calienta en modo de reflujo durante 15 minutos. Después se deja enfriar y se agrega un volumen de 70 mL de agua desionizada. El metanol que se produce en dicha reacción entre la lignina y el ácido sulfúrico se destila y luego se cuantifica por cromatografía de gases. [3]

La interpretación del cromatograma obtenido para conocer la cuantificación implica aplicar una sencilla ecuación, con la cual es posible conocer el porcentaje de metanol obtenido al considerar el área del cromatograma generado. (Apéndice 1)

3.6.2 Grupos Hidroxilo Alifáticos y Fenólicos.

Pueden cuantificarse de manera relativa y aproximada al considerar dentro del análisis por RMN-H aquellas señales debidas al protón que está presente en un grupo fenol o aquella señal debida a la presencia del protón en un alcohol alifático (Apéndice 2). Las señales para los ya mencionados protones tanto de los grupos hidroxilo alifático y fenólico se presentan en los rangos de 2.04 a 2.31 y desde 2.31 hasta 2.6 ppm, respectivamente. [3]

3.7 Técnicas de Caracterización Estructural.

Cada una de las muestras de lignina fue sometida a las siguientes pruebas a modo de conocer sus características estructurales y presencia de grupos funcionales e incluso, la relación entre sus monómeros.

3.7.1 Espectrofotometría de Infrarrojo.

Cada tipo de enlace envía una señal de reflectancia total atenuada a un determinado número de onda y con diferente intensidad, dependiendo del tipo de grupos funcionales presentes en la estructura de una molécula de interés. Se realizaron. Se realizaron los análisis en un equipo Perkin-Elmer Spectrum 100S acoplado al módulo de UATR (Reflectancia Total Atenuada Universal, por sus siglas en inglés). El escaneo se realiza en un rango de frecuencia de onda desde 4000 a 600 cm^{-1} , con una resolución de 8 cm^{-1} y con el acoplamiento de 20 escaneos.

3.7.2 Resonancia Magnética Nuclear aplicada al ^1H (RMN- ^1H)

Para identificar los grupos funcionales y su posición en la molécula, se analiza la absorción de pulsos de radiaciones de alta energía (MHz) en el rango de la radiofrecuencia por los núcleos protónicos (^1H) presentes. Para esto, la muestra a analizar se preparó disolviendo 80mg de lignina en 0.5mL de dimetilsulfóxido- d_6 (DMSO- d_6) usando un VARIAN MERCURY PLUS-400 espectrómetro a 400 MHz. El espectro se genera a 25 MHz para un total de 23,000 escaneos. La señal a 2.5 ppm se considera generada por el DMSO- d_6 .

CAPITULO IV:
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Extracción de la Fracción de Lignina

4.1.1 Extracción de Lignina del Licor Negro Kraft

La cantidad de lignina extraída se estimó del promedio de los tres ensayos realizados obteniéndose un valor de 3.93 g/40 mL de Licor Negro diluido utilizado, teniéndose entonces un porcentaje de recuperación de 9.83% (g Lignina/mL Licor Negro). El porcentaje anterior no rebasa aquel valor de hasta el 15% de rendimiento que algunos autores han mencionado en sus trabajos sobre extracción de lignina. [3, 8, 11]

4.1.2 Extracción de Lignina del Bagazo de Agave

Al final de la hidrólisis y tras el secado del producto, por gravimetría se obtuvo en promedio una recuperación de 0.872 g de lignina por cada 5 g de bagazo hidrolizado, obteniéndose un porcentaje de recuperación en peso de 17.4% (g Lignina/g Bagazo).

4.2 Porcentaje de cenizas, humedad y análisis elemental.

La tabla 4.1 muestra el porcentaje de humedad y de cenizas contenidas en las muestras de lignina estudiadas. La tabla 4.2 da a conocer la composición elemental, la fórmula C₉ expandida y el peso molecular estimado para la unidad C₉ de cada tipo de lignina.

| Tabla 4.1 <i>Análisis de humedad y cenizas de las ligninas en estudio.</i> | | | |
|---|------------|------------|------------|
| | LTC | LKR | LBA |
| Humedad (%) | 3.34 | 3.45 | 4.50 |
| Cenizas (%) | 1.06 | 3.29 | 5.32 |

* LTC = Lignina técnica; LKR = Lignina de licor negro Kraft; LBA = Lignina de Bagazo de agave.

El contenido de cenizas de la lignina de licor negro Kraft es mayor al reportado por El-mansouri en el 2006, lo anterior puede deberse a la baja eliminación de iones mediante el proceso de quelación o incluso, que aún después de lavarse la muestra sólida, se persista una gran cantidad de iones de azufre. La lignina extraída del bagazo de agave presentan de

igual forma un porcentaje mayor al reportado por el autor ya citado, llegando incluso a superar el 5%. Lo anterior posiblemente por el método de extracción aplicado al bagazo, el cual utilizaba como ácido mineral el ácido sulfúrico y haya generado la presencia de grupos azufrados en la estructura o bien que el material analizado presente iones de azufre.

| Tabla 4.2 Composición elemental, grupos Metoxilo, fórmula C ₉ y peso molecular de la unidad C ₉ . | | | | | | | |
|--|---|------|------|------|-------|-------------------|---------------------------|
| | %C | %H | %N | %S | %O | %OCH ₃ | PM _{UFP} (g/mol) |
| LTC | 45.39 | 5.15 | 0.08 | 3.87 | 44.45 | 9.6234 | 223.941 |
| LKR | 49.62 | 5.61 | 0.12 | 3.88 | 37.48 | 9.7726 | 197.883 |
| LBA | 36.31 | 5.73 | 0.59 | 3.64 | 48.41 | 8.6797 | 271.057 |
| Fórmula C₉ expandida | | | | | | | |
| LTC | $C_9H_{10.899}O_{6.398}(OCH_3)_{0.080}$ | | | | | | |
| LKR | $C_9H_{10.954}O_{4.778}(OCH_3)_{0.074}$ | | | | | | |
| LBA | $C_9H_{15.977}O_{9.001}(OCH_3)_{0.092}$ | | | | | | |

* PM_{UFP} = Peso Molecular de la Unidad Fenilpropanoide.

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 4.2, es posible notar que el contenido de azufre en las muestras es similar, mientras que existe diferencia de hasta una unidad en el contenido de metoxilos según la fuente de las ligninas analizadas. La fórmula expandida C₉ permite conocer el peso molecular promedio de la unidad fenilpropanoide, resultando ser de mayor peso la lignina recuperada a partir del agave.

4.3 Caracterización Química.

4.3.1 Grupos Metoxilo.

El porcentaje de grupos metoxilo se presenta en la tabla 4.2 y se considera necesario para realizar la determinación de la fórmula C₉. Los grupos metoxilo encontrados en cada una de las muestras de lignina van del 9 al 11% aproximadamente, valores que de acuerdo a los reportados por El-mansouri (2006) son similares para los tipos de lignina que analizó. Sin embargo, la técnica utilizada sólo permite identificar aquellos grupos metoxilo que se

encuentran libres en la estructura polimérica de la lignina y no considera aquellos que forman parte de los enlaces.

4.3.2 Grupos Hidroxilo Alifáticos y Fenólicos

Los resultados del contenido de hidroxilos alifáticos y fenólicos, determinados por el estudio de las señales generadas en el espectro de resonancia magnética nuclear de cada una de las muestras, se presentan en el histograma de la figura 4.1. A partir de dicha figura es posible notar que el contenido de hidroxilos alifáticos es mayor que el contenido de hidroxilos aromáticos para ambos tipos de lignina.

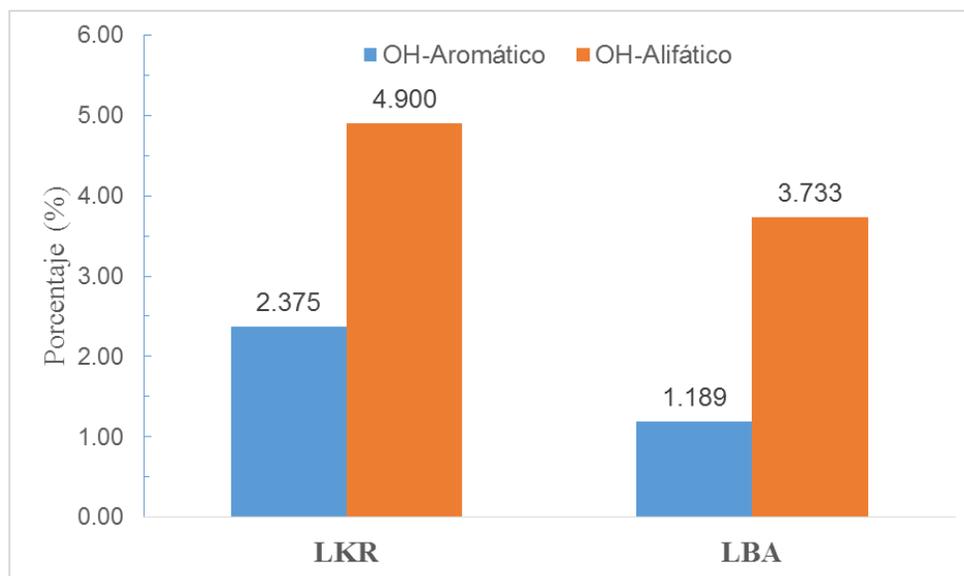


Figura 4.1 Porcentaje de grupos hidroxilo presentes en la lignina Kraft y de Bagazo de Agave.

La cantidad observada de grupos hidroxilo en los tipos de lignina recuperada, es ligeramente menor al determinado por El mansouri (2006) cuya presencia de hidroxilos fenólicos y alifáticos fue de 4.10 % y 10.09 % en peso, respectivamente, en licor negro Kraft obtenido de la industria papelera europea Ligno-Tech sabiendo que el tipo de madera es de diferente naturaleza al de las muestras en cuestión.

La capacidad reactiva de la lignina se evidencia primordialmente por el número de hidroxilos fenólicos. Lo anterior ya que el anillo se activa en su posición orto además de

que este tipo de estructuras generan otras estructuras intermedias llamadas quinonas, que son susceptibles al ataque nucleofílico en los carbonos de la estructura aromática [3] e incluso, lograr la transformación de grupos funcionales unidos al anillo.

Se puede realizar una estimación del contenido de grupos hidroxilo tanto alifáticos como fenólicos integrando las señales en el rango para cada uno de ellos, siendo éstos de 2.6 a 2.31 ppm y 2.31 a 2.04 ppm para hidroxilos aromáticos y alifáticos, respectivamente.

4.4 Caracterización Estructural

4.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo

En el análisis espectral por reflectancia total atenuada en el IR de la lignina precipitada en cada una de sus respectivas réplicas, se observan señales de grupos de picos de transmitancia (%T) similares en cada una de ellas, así mismo algunas de estas bandas se presentan congruentemente en los espectros correspondientes a la lignina obtenida a partir de la piña de agave. Los espectros generados se compararon con el espectro infrarrojo de lignina Kraft técnica.

Analizando en detalle las bandas generadas en los espectros de las muestras LKR y LTC. De inicio es visible la presencia de grupos –OH que se evidencia en la banda ancha a 3370cm^{-1} [22, 23], los enlaces C-H de grupos metilo y metoxilo son observables en las bandas a 2935 , 2835 y 1460cm^{-1} [22, 23], la presencia de grupos carbonilo sin conjugar es evidente en la banda a 1700 cm^{-1} [22, 23, 24], las vibraciones relacionadas al esqueleto aromático se relacionan a las bandas presentes en 1610 , 1510 y 1420 cm^{-1} [22, 23], enlaces C-O en estructuras Guayacil son atribuibles a las bandas en 1270 , 1130 y 850 cm^{-1} [24] mientras que las bandas en 1325 y 1210cm^{-1} [23] son igualmente atribuibles a dichos enlaces pero presentes en estructuras Siringil. Las bandas generadas en 1365 y 1105 cm^{-1} pueden atribuirse a estructuras Siringilo [23, 24] y las bandas encontradas en 1270 , 1150 y 1035 cm^{-1} son relacionadas a la presencia de estructuras Guayacilo [23, 24]. La región de la huella dactilar de la lignina comprende de los 900 a 500 cm^{-1} y en ella presenta el

acoplamiento de las señales referentes a la mono-, di- y hasta triple sustitución del anillo aromático de la lignina.

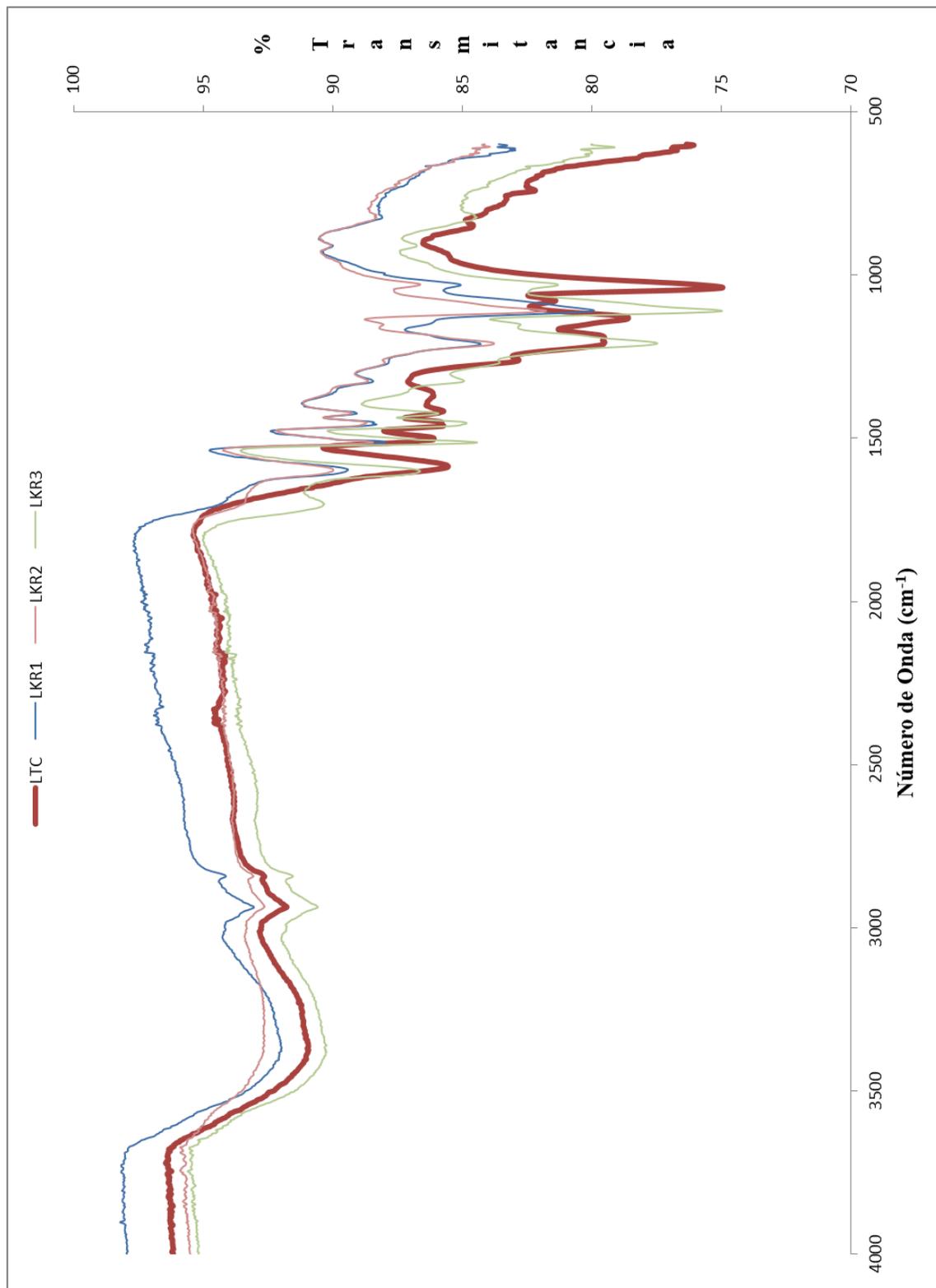


Figura 4.2 Bandas de los espectros IR de ligninas precipitadas de licor negro Kraft.

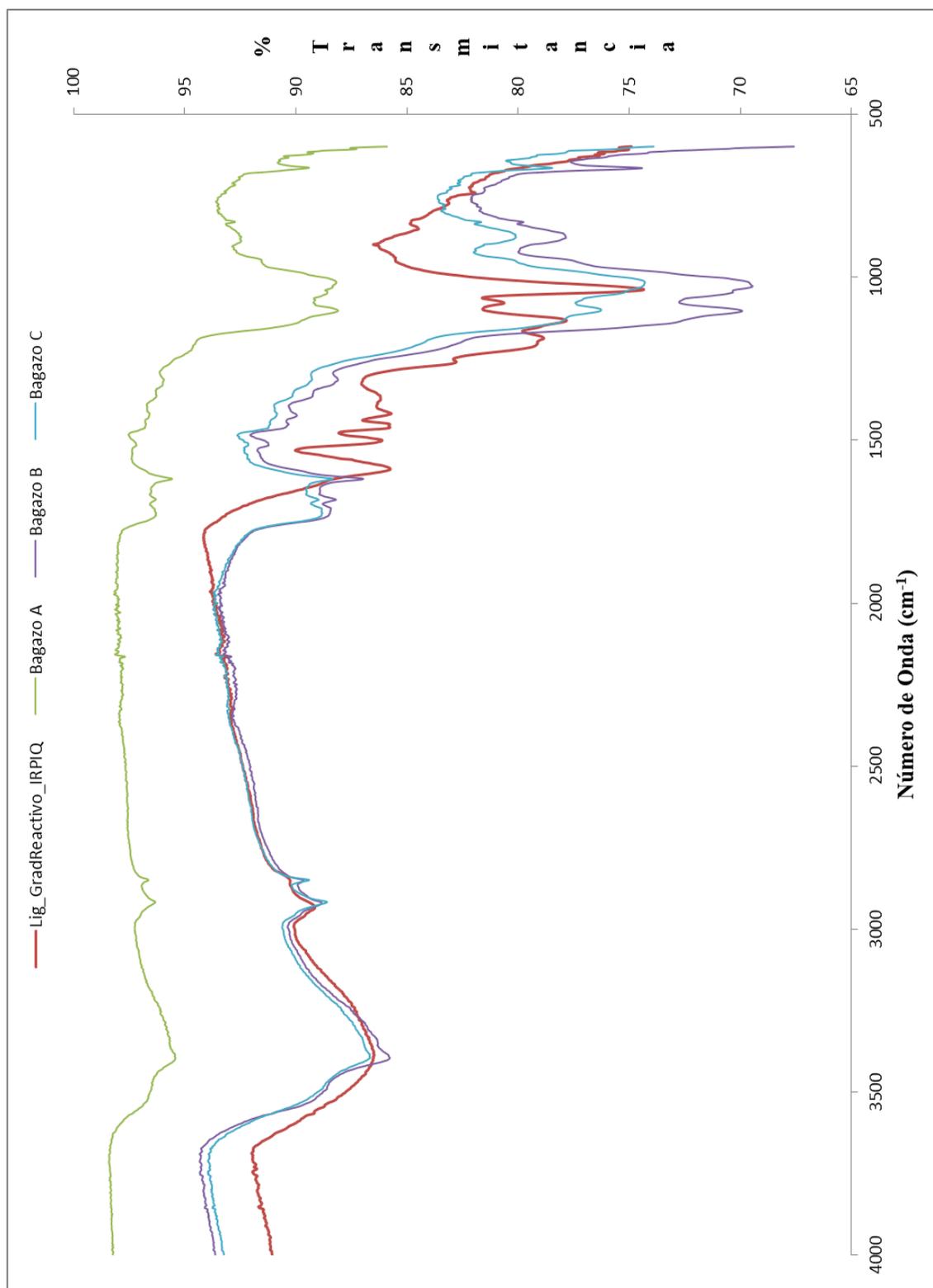


Figura 4.3 Bandas de los espectros IR de ligninas extraídas del bagazo de agave.

4.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN-¹H).

Los monómeros de la lignina poseen al menos 6 tipos de señales para el protón ¹H por lo que el análisis por resonancia magnética nuclear puede dar una idea aproximada del tipo de monómeros que la conforman y de ésta manera, orientar hacia el tipo de estructura que llega a predominar así como evidenciar la presencia de grupos funcionales.

Se han realizado estudios de resonancia magnética nuclear acoplada a hidrógeno de distintos tipos de lignina, inclusive extraída de la lechuga y otros materiales agroalimentarios [5]. Es así que gracias a estos aportes y en conjunto con una regla general para la interpretación de espectros de RMN, se ha construido la siguiente tabla en la cual se asigna cierto valor al desplazamiento de un tipo de protón presente en la estructura, como se puede observar en la tabla 4.3.

| Tabla 4.3 <i>Asignaciones de las señales de los espectros de RMN-¹H.</i> | |
|--|--|
| Desplazamiento químico | Asignación de los protones |
| > 6.0 | Protones del anillo aromático. |
| 4.6 – 6.0 | Protones en cadena lateral. |
| 4.5 – 4.6 | Protones metileno de grupos hidroximetilos adyacentes al anillo aromático. |
| 3.9 – 4.5 | Protones en cadena lateral. |
| 2.6 – 3.9 | Protones metoxilo en cadena lateral. |
| 2.04 – 2.6 | Protones hidroxilo |
| 3.14 – 3.26 | Protones metileno de grupos hidroximetilo en la cadena lateral. |
| 1.8 – 2.3 | Protones metilo o metileno adyacentes a dobles enlaces para grupos carbonilos. |

Los espectros de RMN-¹H para cada una de las muestras de lignina se presentan en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6. Los anteriores fueron analizados en distintas regiones para conocer tanto la relación de los monolignoles presentes en la estructura, así como la determinación del porcentaje de grupos funcionales.

El análisis de los picos generados en el espectro de las ligninas en el rango de 8 a 6.2 ppm permite conocer de forma indirecta el grado de sustitución del anillo aromático, siendo útil lo anterior para conocer la relación aproximada entre estructuras H, G y S que conforman las muestras de lignina en estudio [25, 26].

| Tabla 4.4 | <i>Integración de señales del espectro RMN-¹H en el rango de 6.2 a 8 ppm para las muestras de lignina.</i> | | |
|------------------|---|-------------------|-------------------|
| Muestra | H (7.43-8.0 ppm) | G (6.70-7.43 ppm) | S (6.28-7.43 ppm) |
| LTC | 1.00 | 3.67 | 2.00 |
| LKR | 1.00 | 3.82 | 2.90 |
| LBA | 1.00 | 2.24 | 1.32 |

La relación de los monolignoles G/S es de 3.67:2.00, 3.82:2.90 y 2.24:1.32, para la lignina técnica, lignina de licor negro Kraft y lignina del bagazo de agave, respectivamente, lo anterior tomando como la unidad el contenido del monolignol H. Es evidente que la estructura guayacilo es la predominante en las tres muestras de lignina analizadas, el resultado anterior se corrobora al recordar que tanto el agave como la madera de pino y encino, son clasificadas dentro de las maderas suaves, cuya lignina está mayoritariamente compuesta por estructuras guayacilo.

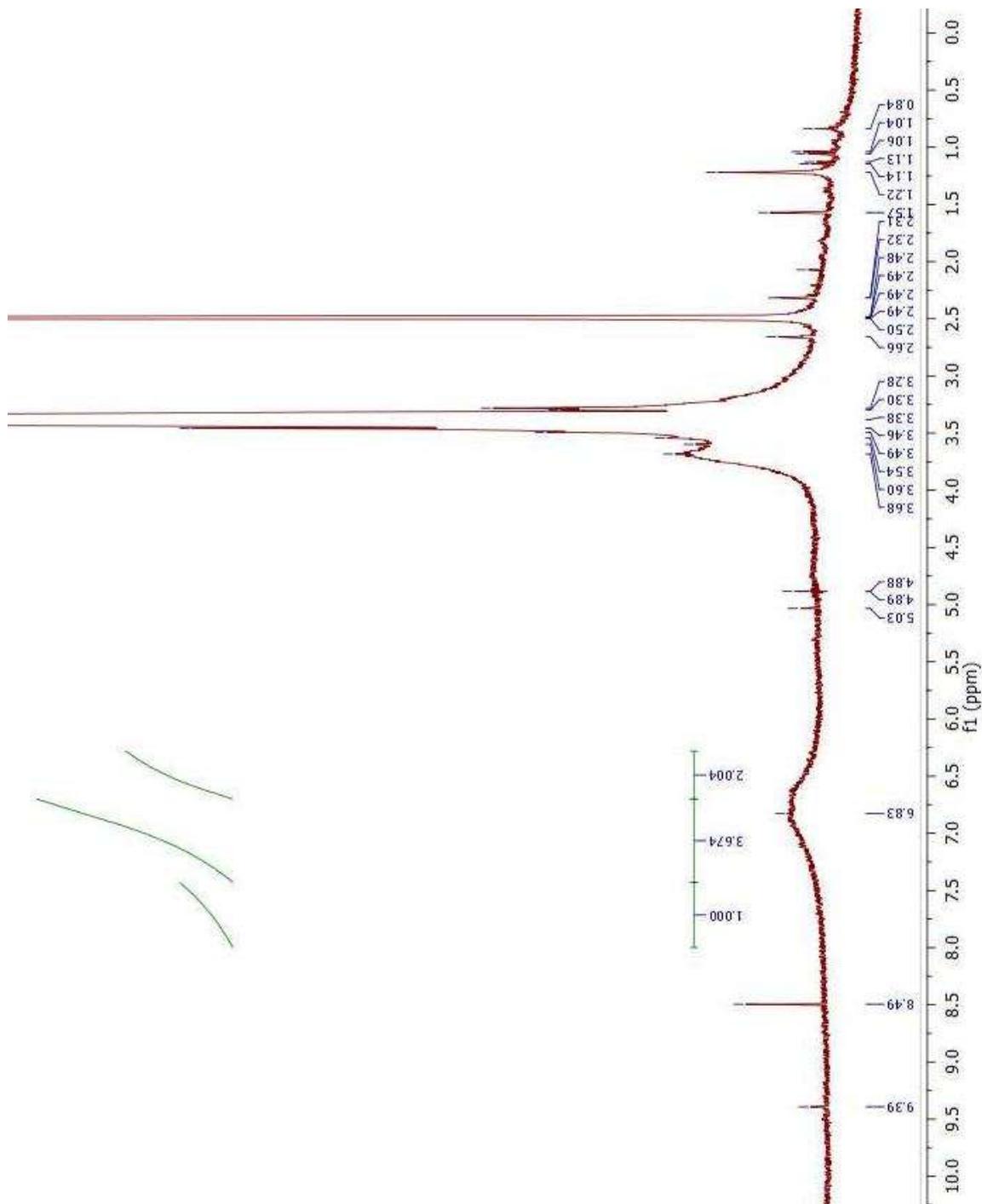


Figura 4.4 Espectro de RMN^{-1}H de la lignina técnica.

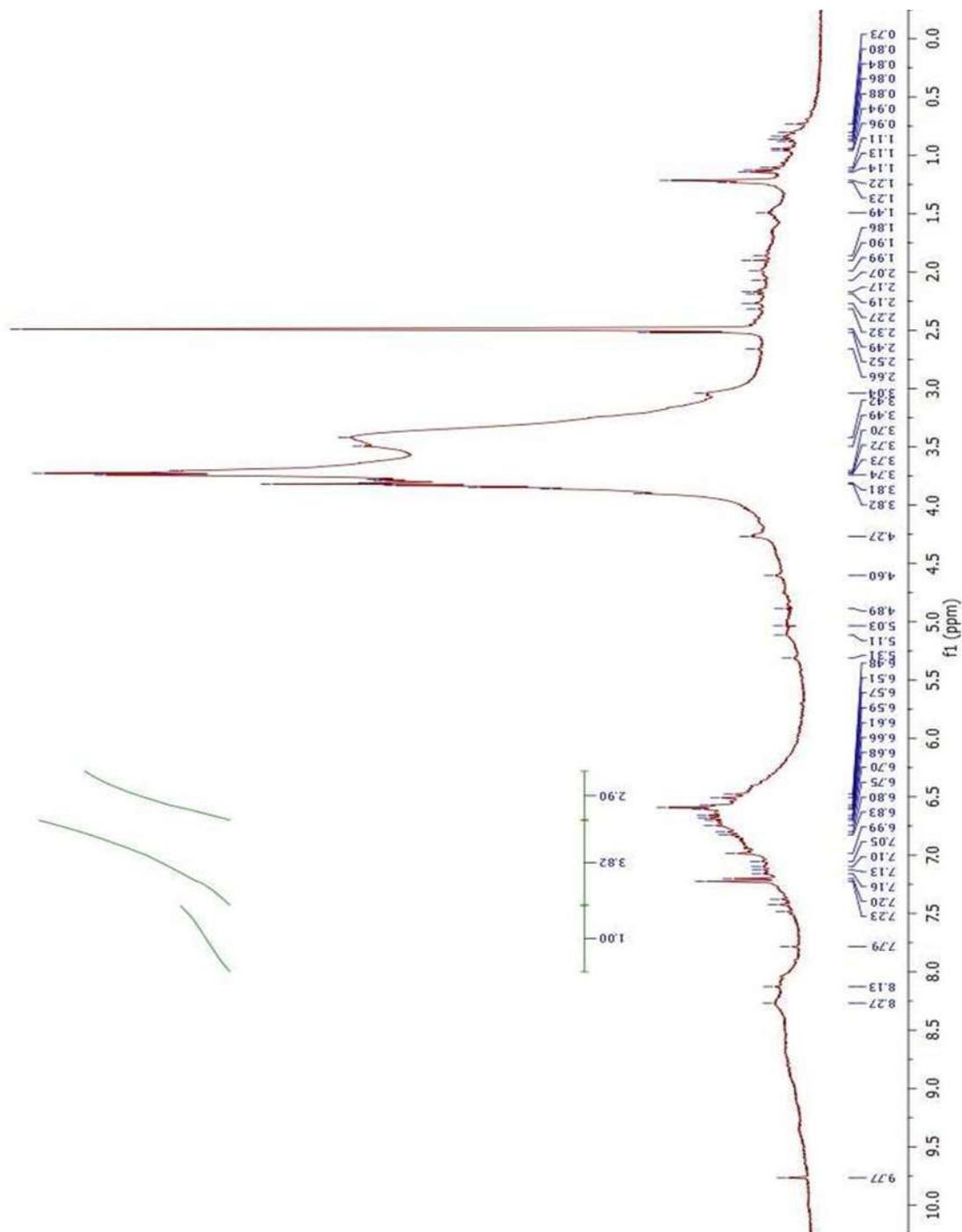


Figura 4.5 Espectro de RMN-¹H de la lignina de licor Kraft.

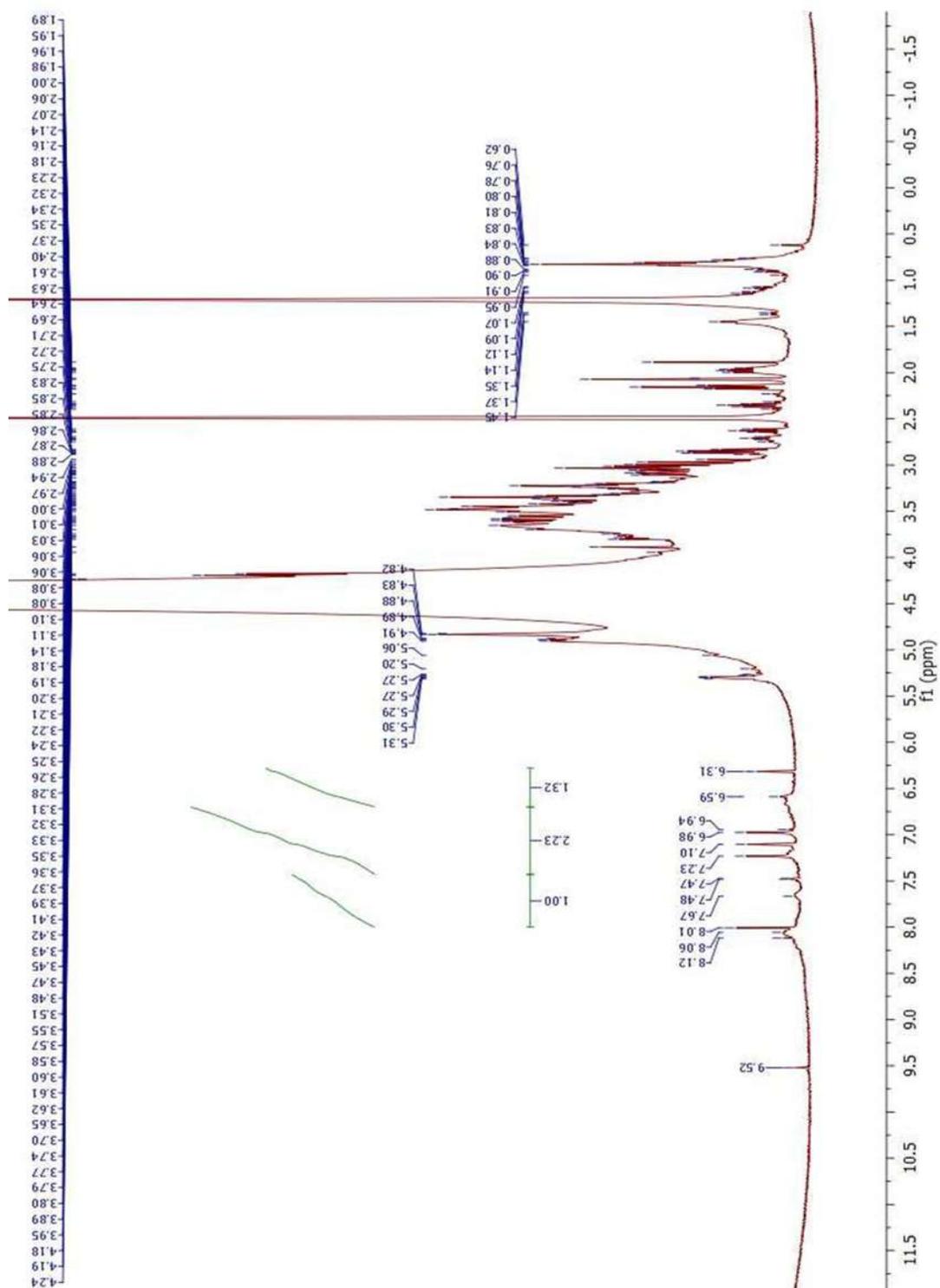


Figura 4.6 Espectro de RMN-¹H de la lignina de bagazo de agave.

4.6 Vías de utilización propuestas de la lignina.

4.6.1 Funcionalización de los grupos hidroxilo.

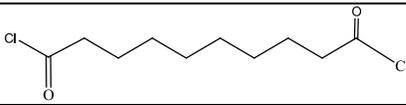
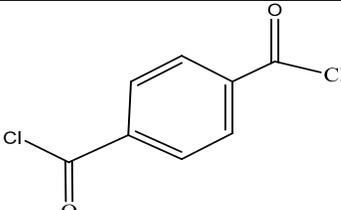
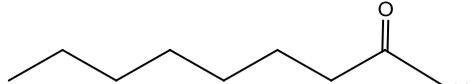
La lignina que se desea utilizar en procesos posteriores y maximizar su utilización, debe ser sometida a la funcionalización de los grupos funcionales (hidroxilo y metoxilo) de manera que sea adecuada para obtener materiales poliméricos o utilizarse en modificaciones químicas de la estructura del radical o del anillo aromático.

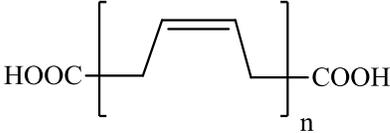
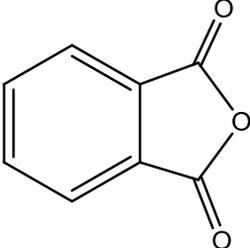
Lo anterior aplica principalmente a ligninas que presentan azufre en su estructura, como es el caso de la lignina Kraft y la lignina de bagazo de agave, ambas utilizadas en éste trabajo de tesis, y que cuenta con un 3.88% y un 3.64% de azufre, respectivamente. [20, 27]

Algunas técnicas de funcionalización de los grupos hidroxilo de la lignina son:

4.6.1.1 Esterificación.

Es la técnica más sencilla de funcionalización debido a los parámetros de reacción y a los mismos reactantes. La trietanolamina es usada dentro de reacciones de esterificación de la lignina y puede modificar selectivamente hidroxilos fenólicos.

| Tabla 4.5 Algunos sistemas representativos en el campo de la esterificación de la lignina. | | | |
|---|---|--|---|
| Reactivos | Fórmula Química | Detalles de síntesis | Aplicaciones |
| Cloruro de sebacoilo |  | Solvente: DMAc Catalizador: TEA 110°C – 22 h | Síntesis de poliésteres |
| Cloruro de tereftaloilo |  | Solvente: DMAc Catalizador: TEA 0°C – 1 h Co-monomero: PEG (300, 600, 1500 g/mol) 120 – 130 °C – 9 h | |
| Ácidos grasos y cloruros de ácidos grasos |  | <i>Transesterificación.</i> Éster: metil,10-undecanoato Catalizador: TBD 80 °C – 8 h Ácido: Cloruro de octanoilo 130 °C – 4 h | ADMET, adición de tiolenos y reacciones de policondensación |

| | | | |
|------------------------------|---|---|--|
| <p>PBD(COOH)₂</p> |  | <p><i>Lignina Kraft modificada con formaldehído.</i> Solvente: 1,4-Dioxano. Catalizador: KOH 100 °C – 24 h</p> | <p>Termoplásticos de base lignina.</p> |
| <p>Anhídrido ftálico</p> |  | <p>Solvente: Piridina 120 °C – 3 h</p> | <p>Compatibilizante para polietileno de baja densidad.</p> |

La tabla 4.5 muestra algunos de los agentes reactivos, condiciones y aplicaciones de algunas reacciones de esterificación de la lignina. La mayoría de las aplicaciones de las ligninas esterificadas se han dirigido hacia la síntesis de poliésteres, resinas epóxicas y materiales elastoméricos [25, 27].

4.6.1.2 Fenolación.

Consiste en el tratamiento de la lignina con fenol en un medio ácido, llevando a la condensación del reactivo fenol con los anillos aromáticos y las cadenas laterales de la lignina [21]. Es la técnica de modificación más común para el caso de lignosulfonatos pero puede extender hasta aquellas ligninas que contienen azufre, así mismo, incrementa el contenido de grupos hidroxilo disponibles para reacciones posteriores.

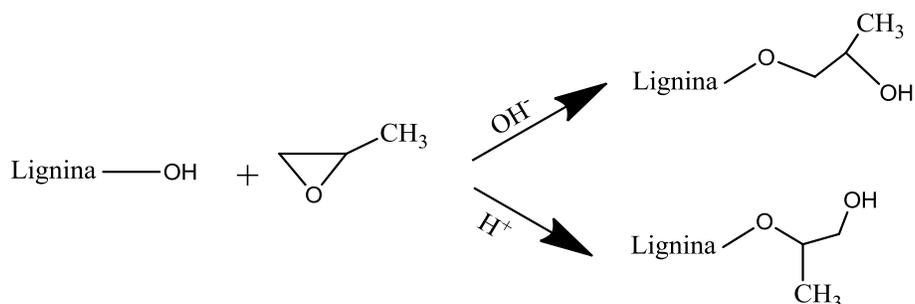
Un tipo de fenolación de la lignina se ha logrado con cardanol, un fenol alquílico natural proveniente de la cáscara de nuez. La lignina modificada se usa para la obtención de películas de poliuretano de base lignina, cuyas propiedades de película están mejoradas [27].

4.6.1.3 Eterificación.

La funcionalización de grupos hidroxilo mediante eterificación de los mismos se ha logrado mediante técnicas de oxialquilación, como lo es la técnica llamada “oxipropilación”, cuyo agente reactivo es el óxido de propileno (OP) y permite la obtención de compuestos macropoliolos. La reacción permite transformar la lignina sólida e insoluble en un polioliol altamente soluble en la mayoría de los solventes orgánicos [25, 27].

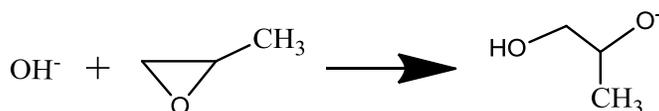
El mecanismo implicado en la oxipropilación está basado en la reacción de los oxianiones generados a partir de los grupos OH de la lignina en presencia de algún catalizador básico, generalmente hidróxido de potasio, con el OP. La modificación sólo afecta a los grupos hidroxilo de la lignina según se ha evidenciado en análisis de resonancia magnética nuclear acoplada a fósforo 31, sin embargo, también se generan oligómeros del óxido de propileno, con lo que se disminuye el rendimiento de la funcionalización de la lignina. El contenido de oligómeros del óxido de propileno se puede reducir al aumentar la relación lignina/óxido de propileno sin importar el tipo de catalizador alcalino que se emplee en la reacción.

La oxipropilación permite la obtención de polímeros con buenas propiedades térmicas y estabilidad dimensional, aún con el envejecimiento del material. De hecho, la lignina oxipropilada puede ser introducida en la síntesis de polioles o co-polioles para generar nuevos materiales de poliéster o poliuretano.



Reacciones secundarias

i) Homopolimerización:



ii) Reacción de transferencia con OP:

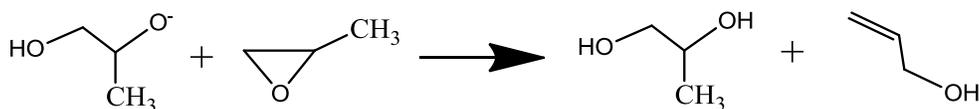


Figura 4.7 Reacción de oxipropilación y reacciones secundarias del proceso (homopolimerización y reacción de transferencia con OP).

4.6.1.4 Uretanización.

La presencia de grupos hidroxilo en la lignina permite la reacción de éstos con grupos isocianato, generando uniones uretano mediante una reacción exotérmica. La lignina puede considerarse un macropoliol aromático y su transformación química la convierte en un precursor importante en la síntesis del poliuretano. Lo anterior, resulta ser promovido no sólo por su ya conocida presencia de grupos hidroxilo, sino incluso por la accesibilidad a la lignina y por la incesante búsqueda de materiales sustentables y de bajo coste para la producción de productos a partir de poliuretano [27].

La síntesis de poliuretanos de base lignina, puede dividirse en dos tipos:

1. Reacción de una etapa: Se realiza mezclando lignina con diisocianato y otro compuesto diol, el cual actúa como co-monómero. En este caso, la lignina no sufre ninguna modificación química previa. En este sistema multicomponente, la lignina y el diisocianato actúan como el segmento duro mientras que el compuesto diol constituye el segmento suave en la arquitectura del poliuretano de base lignina.

2. Reacción de dos etapas: Se lleva a cabo primero con la síntesis de un prepolímero con base en isocianato y, posteriormente, por la reacción de polimerización entre la lignina y el prepolímero, como un extensor de la cadena poliol (figura 4.8). Este método es viable para una producción de nivel industrial y se han obtenido poliuretanos flexibles y con adecuadas propiedades mecánicas. Los mejores resultados se han obtenido con mezclas de lignina al 3% en peso.

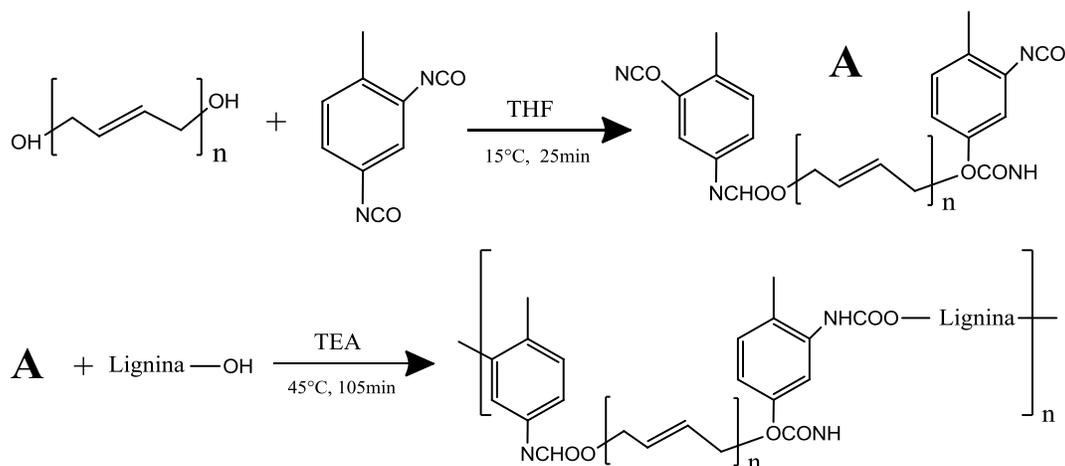


Figura 4.8 Reacción de síntesis del HTPB poliuretano y lignina-HTPB copoliuretano.

4.6.2 Espumas rígidas de poliuretano base lignina.

La síntesis de poliuretanos resulta ser una adecuada forma de utilizar la lignina en la generación de productos de alto valor. De ésta manera, han sido generados algunos materiales termoplásticos, espumas rígidas y flexibles y elastómeros con propiedades interesantes [20].

La premodificación de la lignina puede ocasionar un incremento en el costo del poliuretano resultante y reducir su competitividad frente a materiales derivados de fuentes fósiles, sin embargo, es posible utilizar la lignina directamente con macrodioles adecuados (fenilglicidiléter, dietilenglicol, tetraetilenglicol y glicerol) como co-monómeros y co-solvente para reducir el número de reacciones químicas y por lo tanto, el costo de producción.

De acuerdo con la técnica anterior, utilizando un 50% en peso de lignina Kraft o lignina obtenida por hidrólisis en conjunto con el poliisocianato en presencia de un surfactante, plastificante, dilaurato de dibutilestano (DBTDL) y agua (agente espumante) es posible obtener espumas rígidas de poliuretano [27].

4.6.3 Polímero de resina a base de lignina.

La lignina se ha usado como macroiniciador en la polimerización de radicales por transferencia de átomos (ATRP, por sus siglas en inglés) y dicha polimerización fue estudiada por el grupo Kadla. La técnica ofrece muchas ventajas, incluyendo la posibilidad de modular el peso molecular de las cadenas injertadas y en número de insertos por macroiniciador.

Mediante el diseño de nuevos macroiniciadores de base lignina, es posible polimerizarlos con diferentes monómeros en un sistema controlado de radicales libres. Como ejemplo, se tiene que al utilizar el Bromuro de 2-bromoisobutirilo como iniciador en la síntesis ATRP y lignina, previamente sometida a funcionalización por esterificación, y

con la ayuda de un catalizador como el Trietilaluminio (TEA), es posible obtener un polímero de resina de base lignina [27].

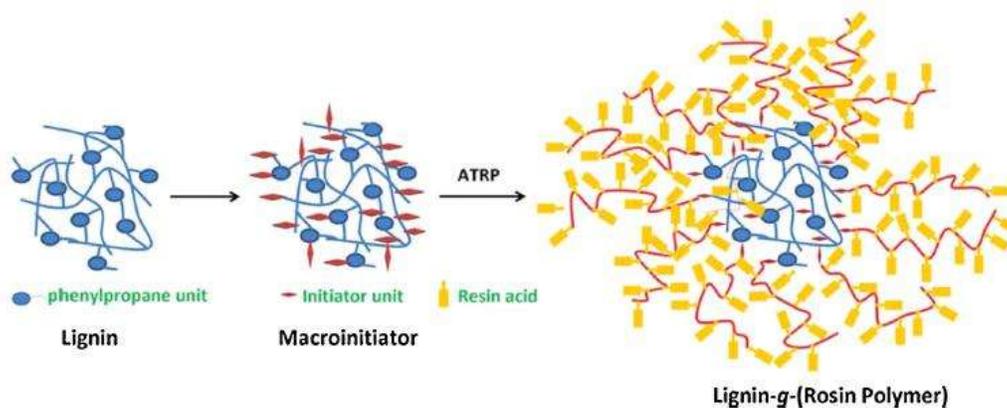


Figura 4.9 Esquema general de la síntesis del macroiniciador y el polímero de resina con injerto de lignina.

CONCLUSIONES

Las ligninas recuperadas tanto a partir del licor negro Kraft, mediante precipitación con ácido sulfúrico al 30%, y aquella recuperada tras la hidrólisis ácida del bagazo de agave; son ambas materia prima disponible y factible en su utilización para la generación de productos de valor agregado, lo anterior debido a los hallazgos realizados sobre los grupos funcionales presentes en la estructura de la lignina analizada.

La presencia de grupos funcionales que favorecen la reactividad de los compuestos aromáticos, como son los grupos hidroxilo, tanto alifáticos como fenólicos y cuyo contenido en porcentaje fue determinado gracias al análisis de resonancia magnética nuclear siendo comprobatoria su aparición en la estructura aromática, debido a la banda generada en el espectro de infrarrojo de cada una de las ligninas.

Por otro lado, la cantidad en porcentaje de grupos metoxilo indica el grado de oxidación de los sustituyentes del anillo aromático en la estructura fenilpropanoide de los monómeros de la lignina, así mismo, es posible tener una aproximación a la relación entre los monómeros p-hidroxifenilo, guayacilo y siringilo. Bajo este tenor y analizando la relación guayacilo/siringilo, la lignina proveniente de la piña de agave presenta una mayor cantidad de monómeros guayacilo que la lignina Kraft, y es este mismo monómero el predominante en ambos tipos de lignina.

Las ligninas recuperadas tienen contenidos menores del 4% de Azufre, y debido a esto deben ser funcionalizadas, es decir, sufrir una modificación química para aumentar su capacidad reactiva para su ulterior utilización. Sin embargo, la lignina del licor negro Kraft requiere un procesamiento más ligero debido a su alto porcentaje de hidroxilos en comparación con la lignina del bagazo de agave.

Ambos materiales pueden ser dirigidos hacia la síntesis de polímeros de base lignina, como lo son las espumas rígidas, resinas, polímeros termoplásticos y algunos

adhesivos. Trabajos anteriores ya han demostrado que la lignina recuperada del licor negro Kraft ha sido utilizada en la producción de resinas y en la formulación de adhesivos para tableros de partículas. La lignina obtenida, también demuestra un potencial importante para el estudio de su uso en la generación o desarrollo de polímeros de estireno (comúnmente llamado unicel) debido a la abundante presencia de estructuras aromáticas así como innegable presencia de grupos hidroxilos. La idea anterior, podría representar una reducción en la contaminación ocasionada por dicho tipo de polímeros artificial al ser la lignina un material que es preferentemente degradado por hongos de la podredumbre blanca, creando de ésta forma y enfocados en la lignina, un círculo cerrado en su recuperación, utilización y degradación, y gracias a lo anterior, dar paso a la generación de gran número de compuestos con valor importante.

En con esto que las ligninas de la piña de agave y del licor negro Kraft se muestran viables para ser un recurso importante en una economía basada en residuos de otros procesos, que actualmente utilizados para la generación de otro tipo de compuestos, siendo dichos tipos de ligninas, la conexión y la misma diversificación en procesos de biorefinería.

REFERENCIAS

- [1]. Menon, Vishnu. Rao, Mala. 2012. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals and biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1 – 29.
- [2]. Zhou, Shuai, Liu Lu, Wang Bo, Xu Feng, Sun Runcang. 2012. Microwave-enhanced extraction of lignin from birch in formica cid: Structural characterization and antioxidant activity study. *Process Biochemistry*.
- [3]. Nour-Edinne, E. M. 2006. “Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas”. Tesis de Doctorado, Universidad Rovira i Virgili.
- [4]. Doherty William O.S., Mousavioun Payam, Fellows, Christopher M. 2010. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops and Products*. 33, 259 – 276.
- [5] Zakzeski, J., Bruijninx P. C. A., Jongerius, A. L., Weckhuysen, B. M., 2010. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical Reviews*. 110, 3552 – 3599.
- [6]. García Araceli, Egües Itziar, Toledano Ana, González María, Serrano Luis, Labidí Jalel. 2008. Biorefining of lignocellulosic residues using ethanol organosolv process. Memoria de trabajo, Universidad del País Vasco.
- [7]. Kleinert, Mike. Barth, Tanja. 2008. Towards a lignocellulosic Biorefinery: direct one-step conversión of ligning to hydrogen-enriched biofuel. *Energy & Fuels*. 22, 1371-1379.
- [8]. Suesca Díaz, Adriana. 2012. Producción de Enzimas celulolíticas a partir de cultivos de *Trichoderma* sp. con biomasa lignocelulósica. Tesis de Maestría, Universidad de Colombia.
- [9] Metzger, J. O., Hüttermann, A., 2009. Sustainable global energy supply based on lignocellulosic biomass from afforestation of degraded areas. *Naturwissenschaften*. 96, 279 – 288.

- [10] Barakat, A., Monlau, F., Steyer, J.P., Carrere, H., 2012. Effect of lignin-derived and furan compounds found in lignocellulosic hydrolysates on biomethane production. *Bioresource Technology*. 104, 90 – 99.
- [11]. Neutelings Godfrey. 2011. Lignin variability in plant cell walls: Contribution of new models. *Plant Science*. 181, 379 – 386.
- [12].Thevenot M. Dignac M-F. Rumpel C. 2010. Fate of lignins in soils: A review. *Soil Biology and Biochemistry*. 42, 1200 – 1211.
- [13] Azadi, P., Inderwildi, O. R., Farnood, R., King, D. A., 2013. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 21, 506 – 523.
- [14] Abarca E., R., Blanco R., M: L. 2004. Obtención y caracterización de lignina y de vainillina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído) a partir de *Tectona grandis* L. f. Universidad de Costa Rica.
- [15] TAPPI T 222 om-02. Acid insoluble lignin in wood and pulp.
- [16] Greenpeace. 2006. Futuro de la producción de celulosa y las técnicas de producción más favorables para el medio ambiente. Campaña tóxicos.
- [17] Teschke K. Demers P. Capítulo 72: Industrial del papel y de la pasta de papel. *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*. 72.1 – 72.21.
- [18] Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), de la Encuesta Industrial Mensual (EIM), Volumen de litros de Bebidas Alcohólicas de Agave, 1994 a 2007.
- [19] González, Y. González, O. Nungaray, J. 2005. Potencial del bagazo de agave tequilero para la producción de biopolímeros y carbohidrasas por bacterias celulolíticas y para la obtención de compuestos fenólicos. *e-Gnosis (online)*. 3 (14), 1 – 18.
- [20] Holladay, J.E. Et al. 2007. Top value-added chemicals from biomass, Volume II: Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. National Renewable Energy Laboratory. US.
- [21]. Sahoo S, Seydibeyoglu M.Ö., Mohanty A.K., Misra M. 2011. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. *Biomass and Bioenergy*. 35, 4230 – 4237.

[22] Hu, J., Xiao R., Shen D. Zhang, H., 2012. Structural analysis of lignin residue from black liquor and its thermal performance in thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource technology*. 128, 633 – 639.

[23] Yuan, T. He, J. Xu, F. Sun R., 2009. Fractionation and physic-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of *Eucalyptus pellita* KP-AQ pulping. *Polymer degradation and stability*. 94, 1142 – 1150.

[24] Ibarra D. del Río J. C. Gutiérrez A. Rodríguez I. M. Romero J. Matínez M. J. Martínez A. T. 2005. Chemical characterization of residual lignins from eucalypt paper pulps. *Analytical and applied pyrolysis*. 74, 116 – 122.

[25] Zhang Junhua, et al. 2010. Isolation and characterization of wheat straw lignin with a formic acid process. *Bioresource technology*. 101, 2311-2316.

[26] Gellerstedt, G., Majtnerova, A., Zhang, L., 2004. Towards a new concept of lignin condensation in kraft pulping. Initial results. *Comptes Rendus Biologies*. 327, 817 – 826.

[27] Laurichesse Stéphanie, Avérous Luc. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in polymer science*. 39, 1266-1290.

APÉNDICE

APÉNDICE 1. CÁLCULO DEL CONTENIDO EN PORCENTAJE DE GRUPOS METOXILO.

(Método basado en la cuantificación del Metanol tras una hidrólisis ácida)

Los grupos metoxilo se determinan según lo realiza El-mansouri (2006) y se explica en la metodología de esta tesis. Para llevar a cabo la cuantificación del metanol, se realiza una curva de calibración que consiste en la cantidad en porcentaje del metanol respecto del área correspondiente en el cromatograma.

A continuación se presenta la curva de calibración realizada de metanol a condiciones de 150°C en el horno con flujo de 1.8 mL/min y presión de 10 psi en la columna del cromatógrafo.

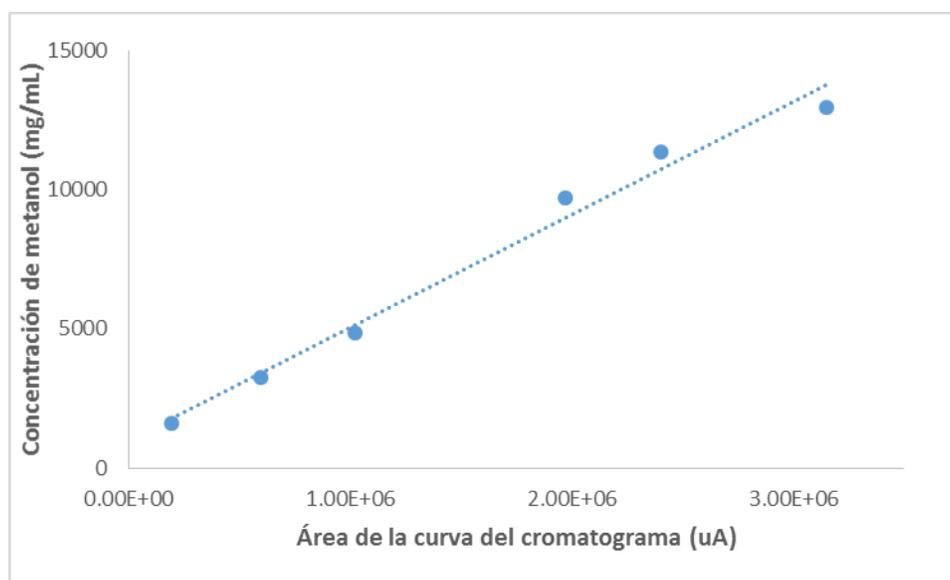


Figura A.1 Curva de calibración para determinación del contenido de metanol (mg/mL) respecto al área del cromatograma.

Al realizarse el ajuste de la curva se obtuvo la ecuación $Y = 5 \times 10^{-6} + 1.2053$ con un valor de $R^2 = 0.9847$, considerándose adecuado el ajuste y por ende útil en el siguiente paso de determinación de metanol.

Ahora se aplica la siguiente ecuación para determinar el contenido de metoxilos según la concentración de metanol:

$$\%OCH_3 = \frac{Y \cdot V \cdot 31}{P \cdot 32}$$

Y = Concentración de metanol (mg/mL).

V = Volumen del destilado obtenido (mL).

P = Peso de lignina seca (mg).

32 = Peso molecular del metanol.

31 = Peso molecular de metoxilo.

APÉNDICE 2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN PORCENTAJE DE GRUPOS HIDROXILOS (ALIFÁTICOS Y AROMÁTICOS).

(Método basado en el análisis de áreas en el espectro de RMN- H^1)

El contenido en porcentaje de grupos hidroxilos de tipo alifático y de tipo aromático, se realizó según El-mansouri (2006) y contempla la integración de los protones de cada señal tomando como referencia la señal de los grupos metoxilo. Las asignaciones de los picos obtenidos se establecen según la tabla 4.3.

El cálculo se determina mediante el uso de las siguientes expresiones:

$$n_{(OH \text{ fenólicos})/C_9} = \frac{A_{\text{metoxilos}} \left(\frac{n_{(\text{metoxilos})/C_9}}{3} \right)}{A_{OH \text{ fenólicos}}}$$

$$n_{(OH \text{ alifáticos})/C_9} = \frac{A_{\text{metoxilos}} \left(\frac{n_{(\text{metoxilos})/C_9}}{3} \right)}{A_{OH \text{ alifáticos}}}$$

Donde:

$n_{(OH \text{ fenólicos})/C_9}$: número de hidroxilos fenólicos por unidad básica C_9 .

$n_{(OH \text{ alifáticos})/C_9}$: número de hidroxilos alifáticos por unidad básica C_9 .

$n_{(\text{metoxilos})/C_9}$: número de metoxilos fenólicos por unidad básica C_9 .

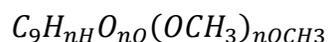
$A_{\text{metoxilos}}$: Área correspondiente a los metoxilos.

$A_{OH \text{ fenólicos}}$: Área correspondiente a los hidroxilos fenólicos.

$A_{OH \text{ alifáticos}}$: Área correspondiente a los hidroxilos alifáticos.

APÉNDICE 3. DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA C₉ SIMPLE DE LA LIGNINA.

La fórmula C₉ se determina combinando los resultados del análisis elemental (carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno) y el contenido de los grupos metoxilo mostrados en la tabla 4.2. Se hace uso de la fórmula empírica básica que representa la unidad fenilpropano, empleada también por E-mansouri (2006), que considera únicamente el contenido de los metoxilos. La unidad C₉ simple tiene la siguiente forma:



El cálculo se realiza obteniendo en primer lugar el porcentaje del carbono, hidrógeno y oxígeno en los grupos metoxilo mediante las siguientes expresiones:

$$[C_{OCH_3}] = \frac{12.01 [OCH_3]}{31.035} = 0.387 [OCH_3]$$

$$[H_{OCH_3}] = \frac{3.024 [OCH_3]}{31.035} = 0.097 [OCH_3]$$

$$[O_{OCH_3}] = \frac{16.00 [OCH_3]}{31.035} = 0.515 [OCH_3]$$

En segundo lugar, se calcula el porcentaje de carbono que pertenece a la fórmula C₉ ajeno al contemplado en el porcentaje de carbono en los metoxilos:

$$[C_9] = [C] - 0.387 [OCH_3]$$

Posteriormente, se determinan los índices del grupo metoxilo n_{OCH₃}, n_H y n_O mediante las expresiones:

$$n_{OCH_3} = \frac{3.48 [OCH_3]}{[C_9]}$$

$$n_H = \frac{107.7 ([H] - 0.097 [OCH_3])}{[C_9]}$$
$$n_O = \frac{6.75 ([O] - 0.515 [OCH_3])}{[C_9]}$$

Calcular los índices anteriores ayuda a representar la fórmula C_9 básica de la lignina.

Finalmente, los índices determinados permiten conocer el peso molecular M de la unidad fenilpropanoide media (PPU).

$$M = 108.09 + 1.008 n_H + 16 n_O + 31.035 n_{OCH_3}$$