



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera

*"Precipitación y caracterización de ligninas provenientes del proceso Kraft obtenidas con diferentes ácidos."*

Tesis

Para obtener el título de Ingeniero en Tecnología de la Madera

Presenta:

C. Diego Armando González Alvarado

Director de Tesis:

Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones

Co-Directora de Tesis:

Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde

---

Morelia, Mich. enero 2018



**A mis padres**

Patricia y Daniel

Que han dedicado toda su vida a hacerme una persona de bien, este escrito es fruto de su incansable trabajo.

**A mis hermanos**

Daniel y Santiago

Mis compañeros de vida que hacen de esta travesía un viaje legendario.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis asesores: Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones por brindarme su guía y su consejo no solo a lo largo del desarrollo de este trabajo sino también durante toda mi formación universitaria; Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde por brindarme su apoyo y su confianza desde el primer momento en que comenzamos este proyecto; M.C. Cristina Hernández Fernández por impulsarme a aceptar este reto y por incitarme a superarme en cada etapa de mi formación.

A los maestros que he tenido a lo largo de mi formación académica que de alguna manera han contribuido para que hoy este alcanzando esta meta.

A mis amigos por permanecer incondicionalmente a mi lado al pasar de los años y que siempre han tenido una palabra de motivación para mí.

"Nunca consideres al estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el maravilloso mundo del saber."

-Albert Einstein

"La educación es el gran motor del desarrollo personal. Es a través de la educación como la hija de un campesino puede convertirse en una médica, el hijo de un minero puede convertirse en el jefe de la mina, o el hijo de trabajadores agrícolas puede llegar a ser presidente de una gran nación."

-Nelson Mandela

"Educar a un joven no es hacerle aprender algo que no sabía, sino hacer de él alguien que no existía."

-John Ruskin

## Contenido

Índice de Figuras.....	VIII
Índice de Cuadros .....	IX
Resumen.....	X
Abstract.....	XI
1.- INTRODUCCIÓN.....	1
2.-MARCO TEÓRICO .....	5
2.1. Madera.....	5
2.2. Composición química de la madera .....	6
2.3. Celulosa .....	6
2.4. Hemicelulosas .....	7
2.5. Lignina.....	8
2.6. Extraíbles .....	10
2.7. Proceso Kraft de obtención de pulpa.....	11
2.8. Proceso de recuperación del licor negro .....	13
2.9. Métodos de obtención de lignina .....	15
3.- ANTECEDENTES .....	16
4.- JUSTIFICACIÓN.....	17
5.- HIPÓTESIS.....	17
6.- OBJETIVOS.....	18
Objetivo general.....	18
Objetivos específicos .....	18
7.- METODOLOGÍA.....	19
7.1 .- Obtención de muestras de licor negro de una digestión industrial de un proceso Kraft.....	19
7.2.- Obtención de lignina .....	19
7.2.1.- Acondicionamiento de licor negro .....	20
7.2.2.- Precipitación de la lignina en medio ácido .....	21
7.2.3.- Acondicionamiento de lignina .....	22
7.3.- Evaluación de propiedades fisicoquímicas .....	24
7.3.1.- Viscosidad del licor negro .....	24
7.3.3.- Determinación de cenizas del licor negro. ....	25

7.3.4.- Solubilidad de la lignina .....	26
7.4.- Caracterización estructural de las ligninas obtenidas.....	27
8.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	28
8.1.- Precipitación de ligninas .....	28
8.2.- Propiedades físico-químicas .....	28
8.2.1. Viscosidad del licor negro.....	28
8.2.2.- Determinación de sólidos del licor negro .....	29
8.2.3.- Determinación de cenizas del licor negro .....	29
8.2.4.- Solubilidad de ligninas obtenidas.....	30
8.2.5.- Análisis infrarrojo (FTIR) de ligninas obtenidas .....	31
9.- CONCLUSIONES .....	34
10.- RECOMENDACIONES .....	35
11.- BIBLIOGRAFÍA .....	36

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Tipos de monolignoles más comunes encontrados en los bloques de construcción de la lignina .....	2
<b>Figura 2 .</b> Componentes químicos de la madera .....	6
<b>Figura 3.</b> Estructura de la celulosa .....	7
<b>Figura 4.</b> Principales componentes monoméricos de las hemicelulosas .....	7
<b>Figura 5.</b> Modelo estructural de la lignina de maderas de angiospermas.....	8
<b>Figura 6.</b> Alcoholes precursores de la lignina .....	9
<b>Figura 7.</b> Unidades que forman la lignina .....	9
<b>Figura 8.</b> Clasificación de los terpenos .....	10
<b>Figura 9.</b> Ejemplos de compuestos alifáticos y algunos derivados .....	11
<b>Figura 10.</b> Esquema general del Proceso Kraft .....	12
<b>Figura 11.</b> Esquema del proceso de recuperación de reactivos .....	14
<b>Figura 12.</b> Entrada a la planta Bio-Pappel Scribe Morelia .....	19
<b>Figura 13.</b> Licor negro de cocción de madera de <i>Quercus</i> spp .....	20
<b>Figura 14.</b> Montaje del equipo para la acidificación del licor negro .....	21
<b>Figura 15.</b> Lignina precipitada.....	22
<b>Figura 16.</b> Embudo Büchner con la muestra de licor negro previamente acidificado .....	22
<b>Figura 17.</b> Lignina anhidra .....	23
<b>Figura 18.</b> Viscosímetro usado para realizar las mediciones.....	24
<b>Figura 19.</b> Cápsulas de porcelana con sólidos residuales del licor negro .....	25
<b>Figura 20.</b> Cápsulas de porcelana con cenizas residuales del licor negro .....	25
<b>Figura 21.</b> Muestras de LAO y LAI en proceso de solubilidad. ....	26
<b>Figura 22.</b> Espectrómetro usado para los análisis FTIR.....	27
<b>Figura 23.</b> Análisis infrarrojo de ligninas obtenidas. ....	31



## Índice de Cuadros

- **Cuadro 1.** Porcentaje de los diferentes monolignoles presentes en la lignina.
- **Cuadro 2.** Composición química del licor negro de una cocción de maderas blandas.
- **Cuadro 3.** Diferentes tipos de métodos para el aislamiento de lignina.
- **Cuadro 4.** Solventes usados para las pruebas de solubilidad.
- **Cuadro 5.** Rendimiento de LAI y LAO.
- **Cuadro 6.** Viscosidad y densidad de licor negro
- **Cuadro 7.** Solubilidad de ligninas.
- **Cuadro 8.** Frecuencias FTIR de ligninas obtenidas.

## Resumen

La lignina es uno de los polímeros más abundantes de la naturaleza, que se encuentra principalmente en las plantas vasculares, pero también en plantas menores, aunque en menor cantidad. El conocimiento que se tiene de este importante material es pequeño comparado con el de otras sustancias que componen la madera, tales como la celulosa. Por lo tanto, el estudio de su estructura, sus reacciones a ciertos ambientes y su obtención es de gran importancia para su entendimiento y posible uso en diferentes industrias. Por lo cual, el presente trabajo está destinado a su obtención a partir de un residuo industrial, como lo es el licor negro, producto del proceso de obtención de celulosa, y a la comparación de las propiedades que adquiere al ser sometida a diferentes tipos de ácidos (orgánico e inorgánico).

El presente trabajo se analiza en dos apartados: 1.- Precipitación y obtención de la lignina y 2.- Caracterización fisicoquímica de la lignina. El primero se refiere a la separación de la lignina del licor negro mediante la disminución del pH con dos diferentes tipos de ácido. El segundo se refiere a los análisis realizados para conocer diferentes propiedades, tales como: solubilidad, viscosidad, porcentaje de sólidos presentes, entre otras. Asimismo, se realizó una prueba de análisis infrarrojo (FTIR) para conocer la composición estructural de las ligninas obtenidas.

Palabras clave: lignina, ácido, caracterización, licor negro, Kraft.

## Abstract

Lignin is a plentiful polymer in nature which can be found in plants, principally in the vascular plants. The knowledge about this important material is small in comparison with other wood substances, such as cellulose. Therefore, the knowledge of lignin structure and the reactions involved in its extraction from wood, are of great importance for its understanding and its possible use in different industries. The present study is developed in the lignin obtaining of an industrial residue, such as Kraft black liquor from a paper mill, to compare and evaluate the properties observed at the moment of its hydrolysis using organic and inorganic acids.

The present research can be analyzed in two parts: 1.-Precipitation and obtaining of lignin and 2.- Physicochemical characterization. The first one refers to lignin isolation from Kraft black liquor by pH reduction with two different acids. The second one talks of the experimentation that was carried out for known different properties such as: solubility, viscosity, solid's percentage, among others. Also, an infrared test (FTIR) was made, in order to know the structural composition of the obtained lignins.

Key words: lignin, acid, characterization, black liquor, Kraft.

## 1.- INTRODUCCIÓN

A través de la historia, la madera se ha mantenido como una materia prima importante debido a sus propiedades, dado que es un material reciclable, renovable y biodegradable. Asimismo, la madera puede ser convertida en varios productos químicos tales como el etanol, el papel y algunos plásticos (Rowell, 2005).

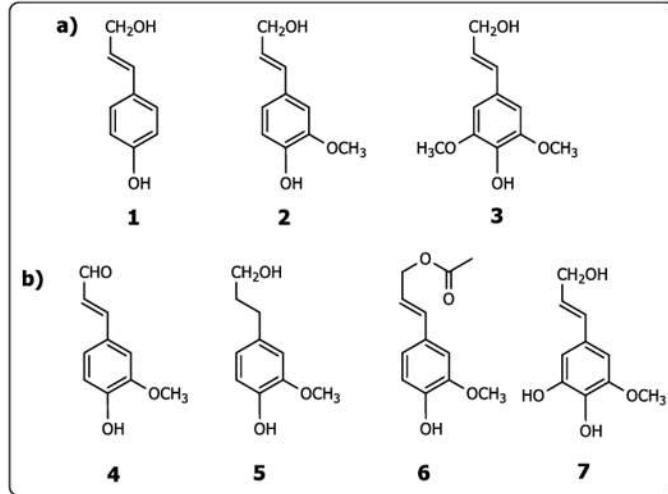
El papel proviene del procesamiento de la madera y el método empleado a nivel industrial en México para la obtención de pulpa es el proceso Kraft o al sulfato (Ávila, 2012).

La industria del papel y el cartón por décadas ha usado papel reciclado para reducir el consumo de fibras vírgenes. Al principio el papel reciclado era usado solamente para papel periódico y productos de bajo grado de calidad, pero recientemente los avances tecnológicos han permitido usar los reciclados en la producción de papeles de mayor calidad (Rowell, 2005).

La lignina junto con la celulosa y las hemicelulosas son los principales componentes de la sustancia madera. Al igual que muchos otros componentes de la biomasa, se forma mediante la fotosíntesis (Gellerstedt & Henriksson, 2008). Lignina es una palabra que deriva del latín *lignum* y significa madera, definida así por F. Schulze en 1865 (Ávila, 2012). Es el polímero natural más abundante en el mundo después de la celulosa. Se estima que la cantidad de lignina en la Tierra es alrededor de 300 mil millones de toneladas (Singh, *et al.*, 2005). Asimismo, la lignina ha sido definida como un polímero amorfo que contiene de 5 a 500 unidades de monolignoles (González, *et al.*, 2007). Químicamente, son unidades aromáticas fenilpropanoicas, amorfas y altamente complejas y que actúan como agente cementante de las fibras de la madera (Rowell, 2005).

En general, las ligninas son copolímeros que se derivan principalmente de tres unidades fenilpropano-monoméricas (monolignoles) básicas: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, cuyas estructuras se muestran en la Figura 1, adaptada de Lignins: Major sources, structure and properties (Gellerstedt & Henriksson, 2008).

Los monolignoles son dirigidos (temporal y espacialmente) a diferentes tipos de regiones de la pared celular, en las que polimerizan formando biopolímeros con propiedades biofísicas características, los cuales en conjunto refuerzan la pared celular. Las ligninas son consideradas mezclas racémicas, como se evidencia por análisis de diversos fragmentos diméricos tales como, ( $\pm$ )-pinoresinoles y ( $\pm$ )-siringoresinoles (Davin & Lewis, 2005).



**Figura 1.** Tipos de monolignoles más comunes encontrados en los bloques de construcción de la lignina. a) 1: alcohol p-cumarílico, 2: alcohol coniferílico, 3: alcohol sinapílico. b) 4: coniferaldehído, 5: alcohol dihidroconiferílico, 6: alcohol coniferil-9-acetato, 7: alcohol 5-hidroxiconiferílico

(Gellerstedt & Henriksson, 2008).

En el mercado podemos encontrar lignina procedente de una serie de procesos, mayoritariamente de la obtención de pasta para papel, lo cual provoca que en su caracterización puedan aparecer grupos funcionales distintos a los nativos. Los principales grupos funcionales en la lignina nativa incluyen los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos y carboxilos (El Mansouri, 2009).

El proceso de obtención de celulosa consta de varias etapas, una de ellas se lleva a cabo en el digestor. Al salir del digestor la celulosa se somete a un tren de lavadores, los productos principales de esta etapa son la pulpa café que puede o no, ser blanqueada para su uso y el licor negro que contiene el 95-98 % de los productos químicos cargados en el digestor (hidróxidos, ácidos, ligninas y otros productos), razón por la cual no puede ser desechado directamente al ambiente (Fernández-Costas, 2014). Un factor importante para el desarrollo del proceso Kraft ha sido la recuperación del licor agotado en el proceso de cocción de la madera.

El proceso de recuperación de reactivos de un licor negro se divide en las siguientes etapas:

- Concentración o evaporación de licor negro. El licor negro salido del digestor contiene un 16 % de sólidos por lo que se concentra en unos evaporadores de efecto múltiple hasta un 65 % de sólidos

- Para compensar la pérdida de sulfidez en el licor negro concentrado se le agrega sulfato de sodio, entre otros reactivos.

El licor espeso se quema en el horno de recuperación, donde todos los productos sólidos de la combustión forman una masa fundida en el fondo de la caldera. El calor producido en esta caldera se utiliza en la producción de vapor sobrecargado para los turbogeneradores de la fábrica (Sanjuan, 1997).

La lignina presente en el licor negro puede ser separada por precipitación, mediante la disminución del pH. Dependiendo de su aplicación, este compuesto polimérico puede ser separado con cierta pureza, manteniendo en su estructura grupos fenólicos, alcoholes primarios y secundarios, carboxilatos, grupos metoxilos y carbonilos (Romero, 1992).

En los últimos años, las ligninas procedentes del proceso Kraft, han sido consideradas para diferentes aplicaciones como: sustituto del fenol en las resinas de fenol-formaldehído, agente primario para producir vainillina, son usadas como bioabsorbentes de metales pesados y tintas; y para la producción de gas de síntesis mediante tecnologías de gasificación (Ochoa-Gómez, *et al* .2007). En resumen, la lignina se puede utilizar como materia prima en la industria de la refinería amigable con el ambiente, también conocida como biorefinería, la cual hoy en día avanza junto a la industria de la refinería del petróleo.

Por lo tanto, conocer sobre sus características y sus aplicaciones en los diversos campos de la Ingeniería es indispensable. Por ejemplo, el uso de la vainilla en los alimentos es muy importante, aunque su producción natural es muy demandante. La lignina al tener compuestos aromáticos y largas cadenas en su estructura molecular puede ser modificada para la obtención de diferentes productos menos complejos, entre ellos la vainillina.

La lignina presenta muchas oportunidades para ser procesada, desde su uso como emulsificante para asfaltos o pinturas hasta su uso en el campo de los alimentos como ya se mencionó. Sin embargo, las investigaciones y la información que se tiene sobre la lignina son muy escasas ya que aún no existe una protolignina que podamos estudiar. Los avances son satisfactorios hasta el momento, pero hasta no conocer la verdadera naturaleza y comportamiento de la protolignina no podremos aprovechar al máximo su potencial como materia prima.

La definición estructural de la lignina nunca ha sido tan clara como la de otros polímeros naturales. El problema de una definición precisa para este polímero se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado (Lu & John, 2010).

En el presente trabajo se expone una investigación sobre la obtención de diferentes ligninas extraídas de licor negro industrial de de cocción de madera de *Quercus* spp. Además de determinar las propiedades tanto físicas como químicas del licor negro y de la lignina, mediante procesos como cantidad de sólidos, cenizas y viscosidad del licor negro; así como solubilidad y rendimiento de la lignina. Asimismo, se exponen resultados de un análisis infrarrojo esto para lograr una caracterización de las ligninas obtenidas. La finalidad de este trabajo es aportar conocimiento sobre una posible obtención de una lignina sin que esta presente una cantidad considerable de compuestos inorgánicos. Lo anterior debido al potencial de la misma para incrementar la aplicación sobre el campo de la biorefinería.

## **2.-MARCO TEÓRICO**

### **2.1. Madera**

La madera es una estructura biológica compleja y compuesta de varios componentes químicos y células que actúan en conjunto para satisfacer las necesidades del árbol o planta al que pertenecen (Rowell, 2005).

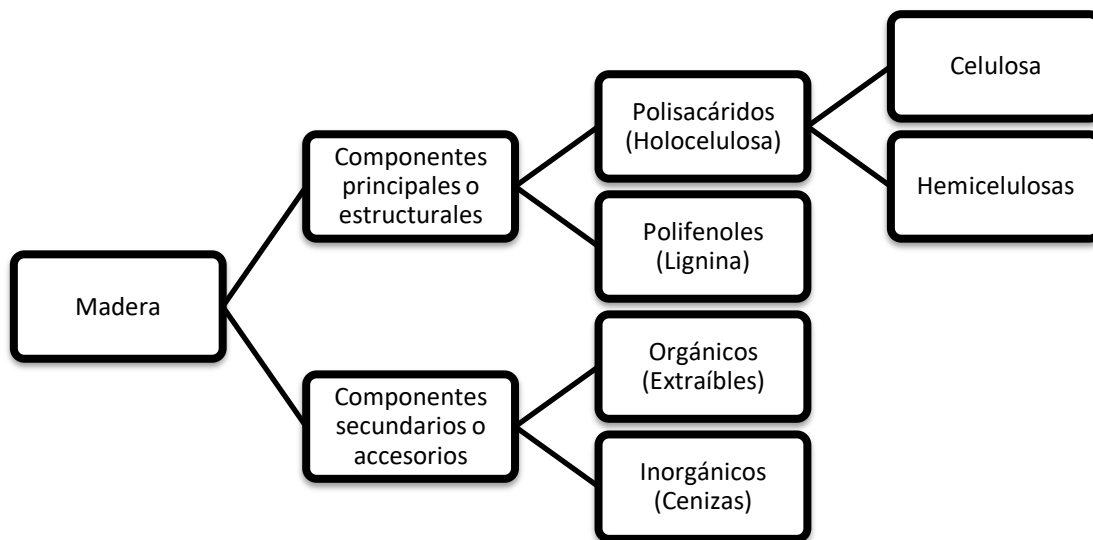
Es un material poroso con células que presentan una gran diversidad tanto en forma como en tamaño; constituye la parte leñosa de las plantas. Desde el punto de vista botánico, es un conjunto de elementos conductores lignificados, es decir, cuya pared celular está impregnada de una sustancia llamada lignina, polímero aromático que forma parte de los tejidos de sostén de los vegetales. La función de estos elementos es la de transportar el agua y las sales minerales desde las raíces hasta las hojas. Anatómicamente, la madera está constituida por células longitudinales y transversales de distintas características, según las funciones que desempeñan en el árbol. Las fibras y los vasos están alineados longitudinalmente en la madera (Sanjuan, 1997).

Es también, un conjunto de células dispares que en un vegetal vivo cumplen tres funciones elementales: conducción de savia, transformación y almacenamiento de productos y sustancias de reserva, así como la función de sostén o soporte vegetal, en los troncos, raíces y ramas de árboles y arbustos desprovistos de su corteza, incluyendo coníferas, latifoliadas, así como a las palmeras y especies herbáceas arborescentes (Kollmann, 1959).



## 2.2. Composición química de la madera

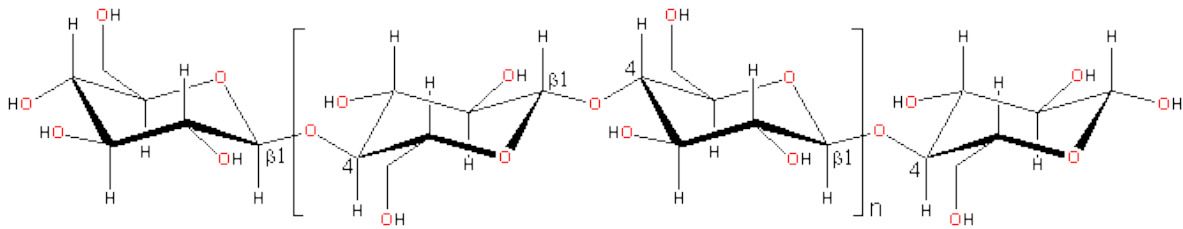
La madera es un conjunto muy complejo de componentes químicos. Está constituida por macromoléculas que integran la pared celular, éstas son: celulosa, hemicelulosas y lignina; y por sustancias de bajo peso molecular: compuestos orgánicos e inorgánicos (Fig. 2) (Ávila, 2012).



**Figura 2.** Componentes químicos de la madera (Ávila, 2012)

## 2.3. Celulosa

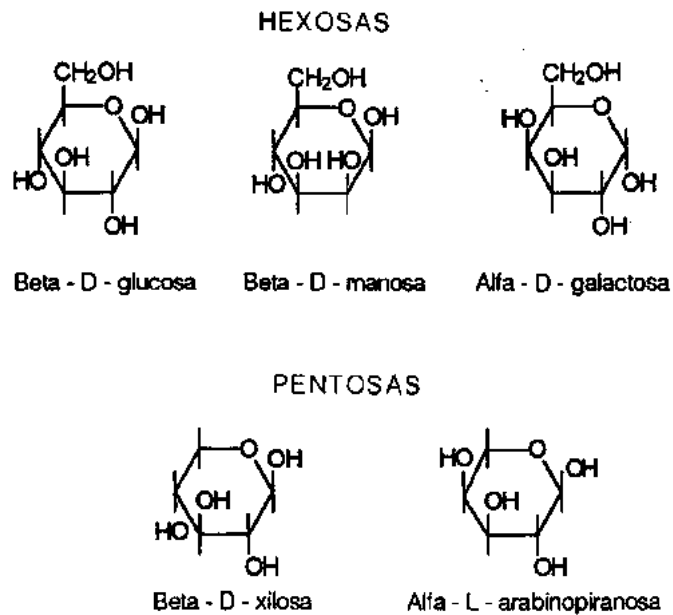
La celulosa es el biopolímero más abundante sobre la Tierra, comprendiendo alrededor del 40 % de todo el carbono fijado en la biosfera (Hill, 2006). Es un carbohidrato, por lo que se compone de carbono, hidrógeno y oxígeno, con los dos últimos elementos en la misma proporción que en el agua. Es también un polisacárido, integrado por unidades monoméricas de glucosa (Fig. 3), unidas mediante un enlace  $\beta$ -1-4 glucosídico. Por lo regular, la celulosa está formada por cadenas de unas 10,000 unidades de glucosa, número que puede variar dependiendo de la especie de madera (Sanjuan, 1997).



**Figura 3.** Estructura de la celulosa, constituida por unidades monoméricas de glucosa unidas por el enlace  $\beta$ -1-4 glucosídico (Chaplin, 2017).

#### 2.4. Hemicelulosas

Los tejidos vegetales contienen cierta cantidad de carbohidratos no celulósicos que, al igual que la celulosa, sirven como material de soporte de la pared celular de las plantas. Estos azúcares están constituidos fundamentalmente por azúcares del tipo pentosa y hexosa (Fig. 4). Los diferentes azúcares polimerizan entre sí y forman polisacáridos heterogéneos como la glucomanana. A estos polímeros, en conjunto, se les denomina hemicelulosas (Sanjuan, 1997).



**Figura 4.** Principales componentes monoméricos de las hemicelulosas (Sanjuan, 1997).

## 2.5. Lignina

La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas y junto con la celulosa y la hemicelulosa conforma la pared celular de las mismas en una disposición regulada a nivel nano-estructural, dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono. La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de planta. En el caso de la composición de la madera, los rangos más comúnmente encontrados son: celulosa: 38-50 %; hemicelulosa: 23-32 % y lignina: 15-25 % (Foster, *et al.*, 2007).

La definición estructural de la lignina nunca ha sido tan clara como la de otros polímeros naturales tales como celulosa y proteínas, debido a la complejidad que afecta su aislamiento, análisis de la composición, y la caracterización estructural. El problema de una definición precisa para la lignina se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado (Fig. 5) (Lu & John, 2010).

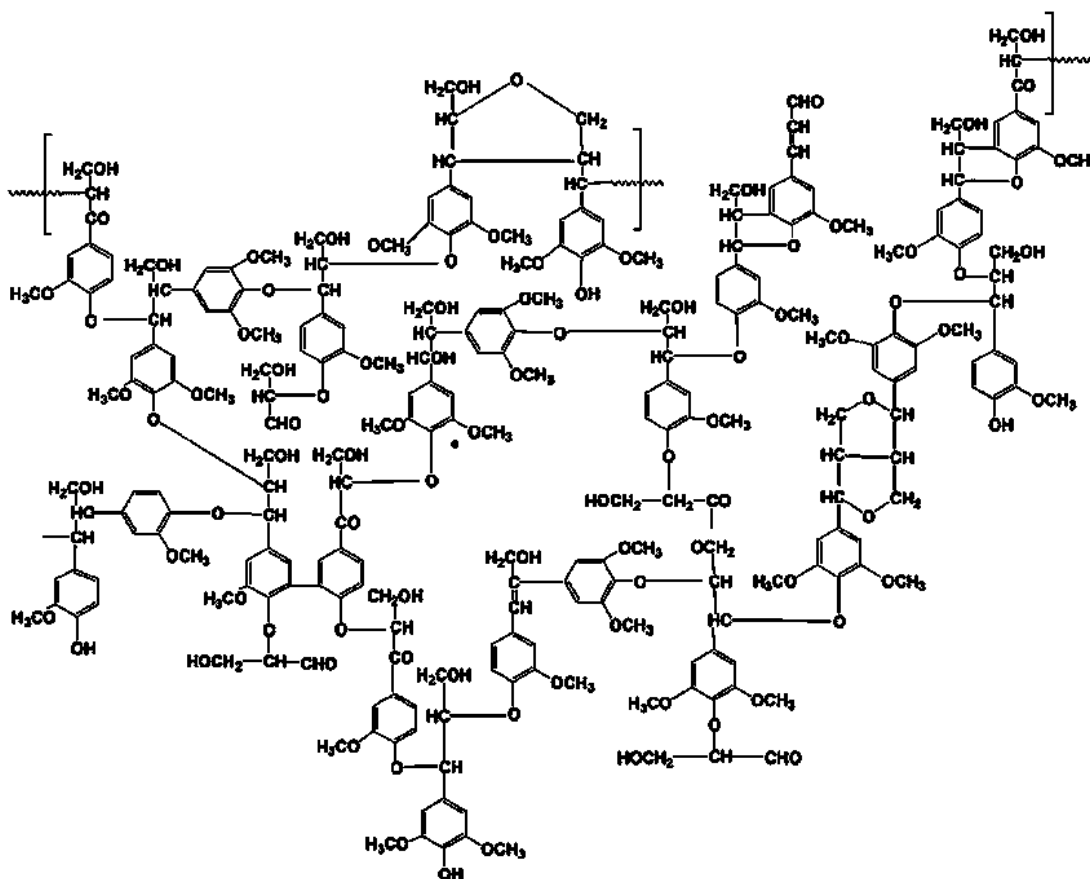
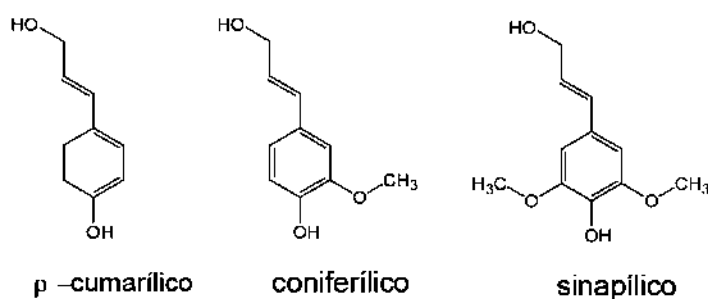
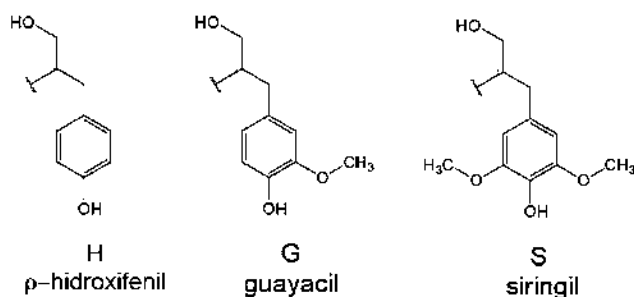


Figura 5. Modelo estructural de la lignina de maderas de angiospermas (Le Floch *et al.*, 2015).

La lignina está compuesta por unidades fenilpropanoicas conocidas como monolignoles o precursores de la lignina, estos están unidos por enlaces carbono-carbono (C-C) y carbono-oxígeno (C-O) con una ligera variación de metoxilación. Los monolignoles han sido identificados como alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (Fig. 6), que son los respectivos precursores de las unidades *p*-hidroxifenil (H), guayacil (G) y siringilo (S) (Fig. 7.) presentes en la estructura de la lignina. Generalmente, la lignificación llevada a cabo por la pared celular es completada por medio de acoplamiento oxidativo y con una polimerización químicamente controlada por la diferente proporción de los precursores de la lignina (Lew, *et al.*, 2014). En el Cuadro 1, adaptado de "Lignins: Major sources, structure and properties" (Gellerstedt & Henriksson, 2008) podemos observar el porcentaje de los diferentes monolignoles presentes en la lignina.



**Figura 6.** Alcoholes precursores de la lignina (Rodríguez, 2016).



**Figura 7.** Unidades que forman la lignina (Rodríguez, 2016).

**Cuadro 1.-** Porcentaje de los diferentes monolignoles presentes en la lignina para varios tipos de plantas (Gellerstedt & Henricksson, 2008).

Tipo de planta		Porcentajes		
		Alc. <i>p</i> -cumarílico	Alc. coniferílico	Alc. sinapílico
Gimnospermas	Coníferas (maderas suaves)	<5	>95	0
Angiospermas	Eucotiledoneas (maderas duras)	0-8	25-50	45-75
	Monocotiledoneas (hierbas)	5-35	35-80	20-55

## 2.6. Extraíbles



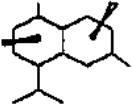
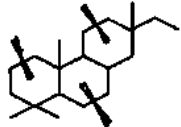
Los extraíbles, componentes extraños, sustancias infiltradas o sustancias accesorias deben su nombre debido a que pueden ser extraídos con agua, solventes orgánicos polares y no polares y en ocasiones con álcalis, sin modificar la estructura de la madera (Ávila, 2012).

La existencia de los extraíbles en la madera es totalmente normal e intencional como parte de los esfuerzos de las plantas para proteger su madera. Son formados en las células del parénquima justo entre el duramen y la albura. De esta manera las células muertas son recubiertas con estos químicos ya que no tienen la habilidad de sintetizar o acumular compuestos por su cuenta. Estos extraíbles son responsables de ciertas características de la madera a gran escala, por ejemplo proveen durabilidad natural contra el ataque de hongos (Rowell, 2005).

Estos se dividen principalmente en 3 grupos (Sanjuan, 1997):

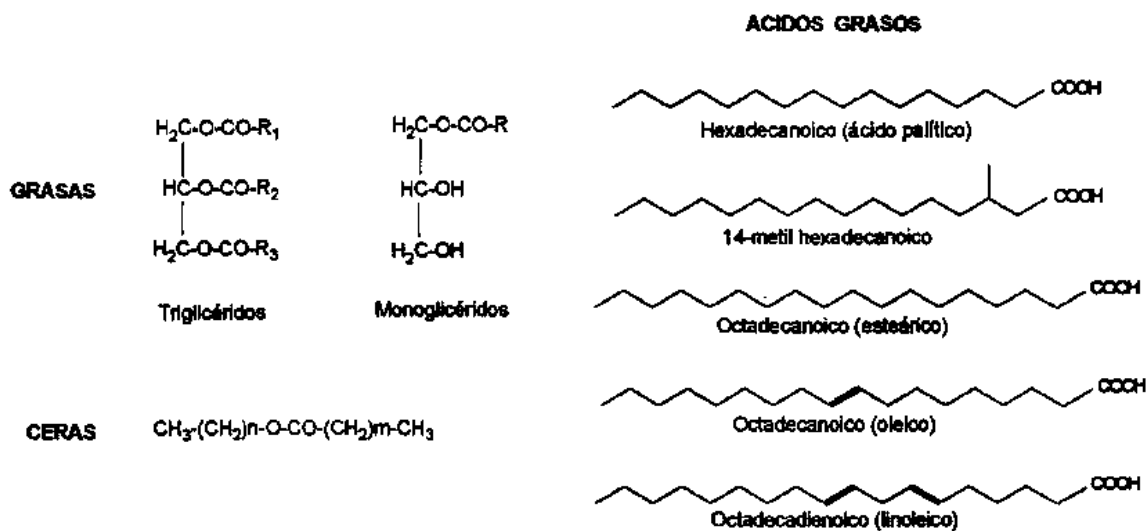
- Terpenos y terpenoides
- Compuestos alifáticos (grasas y ceras)
- Compuestos fenólicos

Los terpenos son compuestos volátiles o aceites esenciales que son los responsables del olor característico de la madera (Fig. 8). Como ejemplo tenemos a la oleorresina la cual es secretada por ciertas especies de coníferas especialmente las especies *Pinus* spp.

Nombre	Número de unidades 5C	Estructura
Isopreno (unidad básica)	1	
Monoterpeno	2	
Sesquiterpeno	3	
Diterpeno	4	

**Figura 8.** Clasificación de los terpenos (Sanjuan, 1997).

Los compuestos alifáticos se encuentran en el parénquima, entre ellos algunos alcanos, alcoholes como: araquinol, behenol y el lignocerol. Así como ésteres de glicerol en forma de triglicéridos. Mientras que los ésteres de otros alcoholes se conocen como ceras (Fig. 9).



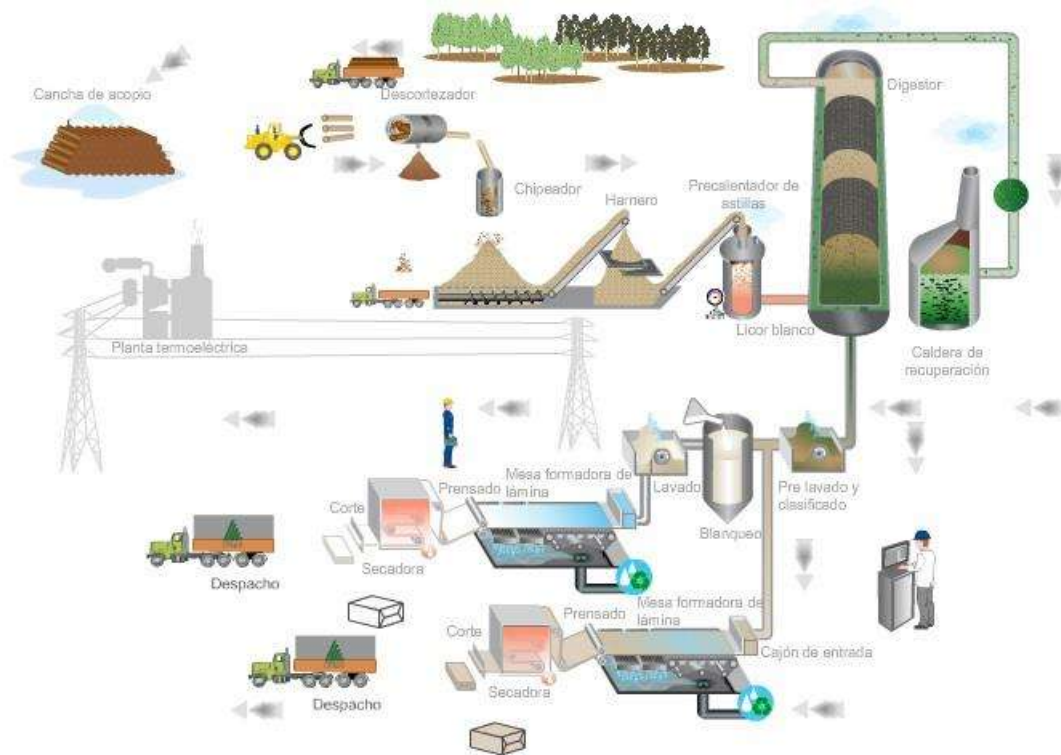
**Figura 9.** Ejemplos de compuestos alifáticos y algunos derivados (Sanjuan, 1997).

## 2.7. Proceso Kraft de obtención de pulpa

En el proceso Kraft, la materia prima se somete a digestión con una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio aproximadamente a 170 °C. Durante la digestión varias reacciones tienen lugar, incluyendo la ruptura de enlaces entre lignina y los carbohidratos, la despolimerización de la lignina, su reacción con iones hidrosulfuro y su recondensación. La despolimerización de lignina mediante el proceso Kraft se produce principalmente a través de la ruptura de los enlaces  $\alpha$ - y  $\beta$ -aril éter (C-O), primeramente en las unidades fenólicas y en una fase posterior sobre las unidades no fenólicas. Estas reacciones generan fragmentos con grupos fenólicos solubles en el medio alcalino predominante durante la digestión (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

Aunque el proceso Kraft para la fabricación de pulpa de celulosa es uno de los más predominantes en el mercado (85 % de la producción mundial), la recuperación de lignina tipo Kraft para usos químicos no se practica ampliamente en este momento. Las plantas de pulpa de celulosa Kraft se han convertido en instalaciones de alta ingeniería con un sistema integrado para la recuperación de los productos presentes en la pasta química y de la energía, basado en la combustión del licor de fabricación de pasta (licor negro). Este sistema de recuperación es esencial para la economía y el rendimiento de la planta de pasta

por el proceso Kraft, esto les permite concentrarse en su negocio de papel básico. Por lo tanto, la cantidad recuperada de lignina por Kraft en relación con la cantidad recuperada de lignina por sulfito, para uso de productos químicos es más bien pequeña (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).



**Figura 10.** Esquema general del Proceso Kraft

(Fuente: Empresas CMPC, 2017).

## 2.8. Proceso de recuperación del licor negro

El licor negro es el resultado de la cocción de madera en el proceso Kraft el cual está constituido de químicos residuales, sustancias extraíbles de la madera, algunas hemicelulosas y por lignina (Cuadro 2).

Sus propiedades varían de acuerdo con el proceso de pulpeo del que proviene, la variación de éstas es de interés conforme a la concentración de sólidos y a la temperatura.

**Cuadro 2.** Composición química del licor negro de una cocción de maderas blandas (Sanjuan, 1997).

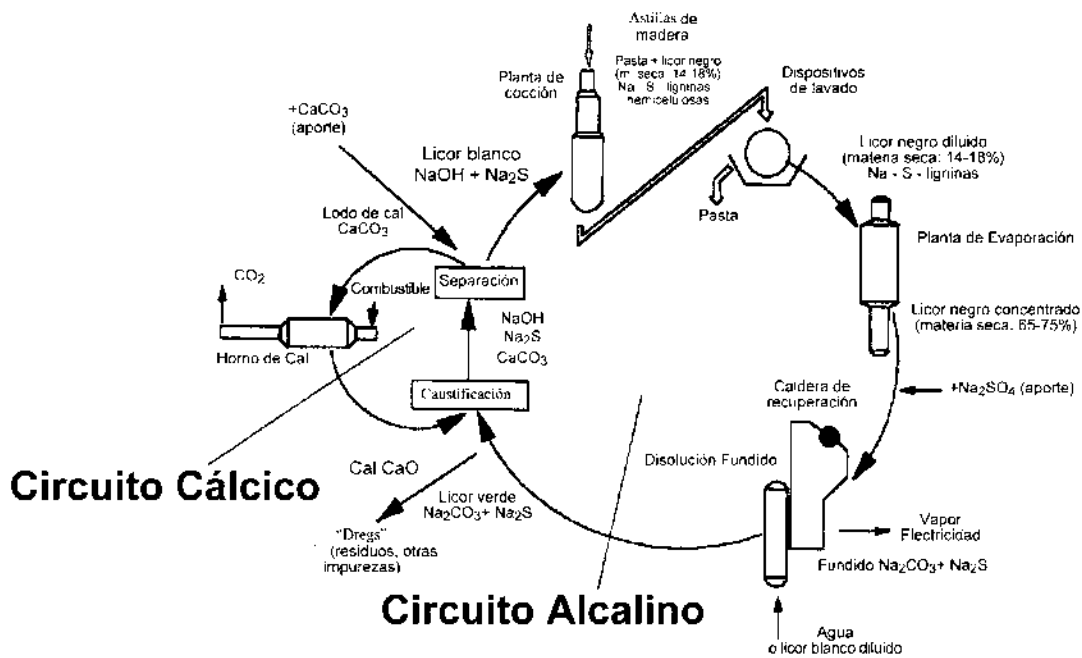
Producto	Cantidad kg/ton de pulpa
Metanol	5
Acetatos	100 - 200
Productos de la degradación de carbohidratos	350 - 400
Compuestos alifáticos de azufre	1
Aguarrás	8 - 10
Tall oil	20 - 100
Álcali lignina	400 - 600

El licor negro proveniente del digestor, generalmente con una concentración de sólidos del 15 al 18 % sigue un proceso de concentración mediante evaporadores de múltiples efectos. Además de extraer el agua del licor negro, se retiran de la mezcla algunos componentes sulfurados disueltos, denominados TRS. También se extrae el metanol, el “tall oil” y la trementina, los cuales después son condensados, tratados y recuperados para su comercialización posterior, o son destinados para otros usos en la misma planta.

Una vez lograda una concentración del 65% de sólidos el licor es incinerado en el horno de recuperación, donde todos los productos sólidos de la combustión forman una masa fundida en el fondo de la caldera, mientras el calor producido por la combustión de la materia orgánica contenida en el licor negro se utiliza en la producción de vapor sobrecalentado para los turbogeneradores de la fábrica (Sanjuan, 1997).



La parte inorgánica y las sales minerales (cenizas), se recuperan después del proceso de combustión. Los principales compuestos químicos de las cenizas son el sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) y el carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Estas cenizas son disueltas en agua y se forma el denominado licor verde. Éste es sometido después al proceso de caustificación, el cual consiste en adicionarle cal viva ( $\text{CaO}$ ) y por medio de varias reacciones químicas y filtros, se producen dos compuestos químicos: licor blanco ( $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$ ) que es almacenado en estanques para ser reutilizado en la fase de cocción y cal apagada o caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) en forma de lodos, a los cuales se les extrae la humedad y son quemados en hornos especiales, denominados hornos de cal, para producir nuevamente la cal viva requerida en este proceso de caustificación (Hunt, 2016).



**Figura 11.** Esquema del proceso de recuperación de reactivos.  
(BMU, 1995).

## 2.9. Métodos de obtención de lignina

La lignina puede ser aislada del material lignocelulósico mediante una variedad de métodos que implican diferentes procesos mecánicos y/o químicos. Estos métodos se pueden agrupar en dos vías principales. El primer grupo incluye métodos en los que se libera la celulosa y hemicelulosa mediante solubilización, dejando la lignina como residuo insoluble; mientras que el segundo grupo incluye métodos que implican la disolución de la lignina, dejando como residuos insolubles la celulosa y la hemicelulosa, seguido de la recuperación de lignina a partir de la fase líquida (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

Debido a la naturaleza heterogénea de las materias primas (madera y pulpa), no hay ningún método disponible actualmente para el aislamiento cuantitativo de lignina natural o residual, sin el riesgo de modificarla estructuralmente durante el proceso. Sin embargo, la información obtenida sobre la reactividad química y la estructura de la lignina aislada es valiosa (Bauer, 2012). En el Cuadro 3, adaptado de "Lignin determination" (Kent & Obst, 1988), se presentan algunos de los principales métodos comúnmente empleados para aislar lignina residual.

**Cuadro 3.-** Diferentes tipos de métodos para el aislamiento de lignina (Kent & Obst, 1988).

Preparación	Metodología	Observaciones
<b>Lignina de madera molida (MWL)</b>	Extracción acuosa con dioxano de la madera finamente molida.	Se obtiene alrededor del 20 % de rendimiento a partir de la lignina original.
<b>Lignina enzimática de madera molida (MWEL)</b>	Residuo que queda después de la hidrólisis de los carbohidratos de la madera finamente molida.	Rendimiento del 95 %, pero contiene 10-12 % de carbohidratos, no es completamente soluble en los solventes comunes.
<b>Lignina enzimática celulosa (CEL)</b>	Fracción soluble resultante de la MWEL.	Similares a la MWL.
<b>Lignina nativa de Braun</b>	Extracto etanólico de madera residual (tamaño de partículas tipo aserrín).	Rendimientos y peso molecular más bajos que los obtenidos por MWL.
<b>Ligninas tipo kraft y tipo sulfito</b>	Disolución química de lignina a elevadas temperaturas y presiones.	No es representativo de la lignina original, importante subproducto en la producción de papel.
<b>Lignina tipo soda</b>	Disolución en medio alcalino de fibras no madereras tales como, paja, bagazo de caña, etc.	Ligninas de bajo peso molecular, insolubles en agua y con bajos niveles de contaminantes (por ej. azúcares y azufre).
<b>Lignina Klason</b>	Insoluble, residuos condensados después de la hidrólisis de polisacáridos con ácido sulfúrico.	No es representativo de la lignina original.

### 3.- ANTECEDENTES

En la década de 1960, con el desarrollo de herramientas de análisis bioquímico y química orgánica, se acumuló mayor cantidad de información de interés con respecto a este biopolímero. Desde entonces, la investigación sobre lignina ha crecido a un ritmo acelerado, llamando así la atención predominantemente de las industrias papeleras (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

Se han encontrado diversos estudios relacionados a la extracción y caracterización de la lignina, en ellos el proceso de extracción, así como el uso de solventes han sido claves en los resultados de esos estudios y en sentar las bases del presente trabajo.

Distintos métodos han sido usados para el aislamiento de la lignina, sin embargo, aún se desconoce un método que resulte efectivo para la extracción correcta de la lignina natural.

La primera vez que se mencionó la extracción de lignina con solventes orgánicos fue sugerida por Brauns en 1960. El proceso se lleva a cabo con etanol a temperatura ambiente por estas condiciones estas ligninas son llamadas comúnmente: "Ligninas de nativas" o "Ligninas de Brauns".

Sin embargo, no fue hasta el siglo XXI que las técnicas de obtención se diversificaron con el objetivo de llegar a la tan ansiada protolignina. En 2004 Fernández *et al.* propusieron una manera de obtener y caracterizar las ligninas extraídas de las lejías negras de un proceso organosolv autocatalizado. Mientras que González *et al.* demostraron, en 2007, que existe la posibilidad de precipitar lignina en medio ácido inorgánico y posteriormente con ácidos orgánicos, en orden ascendente a su posibilidad. Aunados a este trabajo de González *et al.* como medidas de obtención orgánica de ligninas se suman autores como Sun *et al.* que, en 2013, lograron demostrar la caracterización de una lignina tratada con la enzima de lacasa. Mientras que Timilsena *et al.* probaron, en el mismo año, que se puede obtener lignina a base del proceso organosolv vía etanol.

Savy y Piccolo demostraron, en 2014, la opción de producir lignina de manera diferente a la convencional. Aquí estos autores utilizaron dos métodos de extracción de la lignina, con  $H_2SO_4$  y con  $H_2O_2$ . Siguiendo la rama poco convencional, Moghaddam *et al.* presentaron, en el mismo año, la posibilidad de caracterizar ligninas obtenidas de bagazo de caña precipitadas por HCl y  $H_2SO_4$  en adición con líquidos iónicos y etilenglicol.

Este trabajo pretende arrojar luz sobre nuevos métodos de obtención de lignina Kraft así como de una posible composición química con mínimos rastros de azufre presente.

#### **4.- JUSTIFICACIÓN**

La lignina en su carácter del segundo polímero más abundante en la naturaleza y el único que contiene anillos aromáticos de manera natural en su estructura, tiene propiedades que pueden ser de utilidad para la creciente industria de la biorefinería. Sin embargo, debido al poco conocimiento que se tiene de este material, actualmente se aprovecha en la obtención de energía o simplemente tratado como desecho residual.

Una planta Kraft típica puede producir entre 250 y 300 MW (megavatio) de potencia a partir del licor negro, ya que el licor negro es quemado en una caldera de recuperación para generar energía para la propia empresa; y se calcula que la capacidad mundial de producción de licor negro es de 660 Tera-watt-hora por año. Estos datos pueden dar una idea del gran potencial que tendría su aprovechamiento, por ejemplo, en la generación de biocombustibles (Gebart, 2014) ó sustancias de valor agregado tales como la vainillina, su uso como agente emulsificante, dispersante y aglutinante.

Hasta la fecha, para poder obtener lignina a nivel comercial es necesario extraer todos los componentes de la madera, mediante procesos agresivos que, la mayoría de las veces, dejan dichos componentes inutilizables. Al separar la lignina del licor negro no estamos degradando compuestos de alto valor, sino que estamos dando un valor agregado a un subproducto de una cadena de producción.

El presente trabajo está orientado al aporte de información sobre las características y la estructura de una lignina que puede tener un gran potencial de desarrollo en diversos campos tanto de investigación como industrial, realizando una comparación de características presentes derivadas de los ácidos con los cual esta lignina fue extraída.

#### **5.- HIPÓTESIS**

Las ligninas obtenidas de licor negro Kraft industrial por precipitación con ácidos orgánicos tendrán características fisicoquímicas y estructurales diferentes a las obtenidas mediante precipitación por ácidos inorgánicos.

## 6.- OBJETIVOS

### Objetivo general

Caracterizar físico-química y estructuralmente la lignina de madera de la especie *Quercus* spp., producto del proceso Kraft a nivel industrial.

### Objetivos específicos

- Precipitar lignina del licor negro Kraft de madera de *Quercus* spp. con ácido inorgánico y con ácido orgánico.
- Determinar el porcentaje de lignina obtenido por muestra de licor negro.
- Realizar pruebas de caracterización de las ligninas obtenidas así como del licor negro de madera de cocción de *Quercus* spp.
- Realizar una comparación de propiedades de las ligninas obtenidas.

## 7.- METODOLOGÍA

### 7.1.- Obtención de muestras de licor negro de una digestión industrial de un proceso Kraft

Las muestras de licor negro que se utilizarán a lo largo de esta investigación fueron obtenidas en la empresa Bio-Pappel Scribe, ubicada en el ejido de Cointzio, municipio de Morelia, Michoacán (Fig. 12).

Se obtuvieron directamente del proceso de pulpeo Kraft de madera de *Quercus* spp, después de la cocción del digestor y antes de su paso a los evaporadores.



**Figura 12.** Entrada a la planta Bio-Pappel Scribe Morelia, ubicada en el ejido de Cointzio, Michoacán (Fuente: propia).

### 7.2.- Obtención de lignina

La lignina fue obtenida mediante un proceso de precipitación basado en el artículo "Caracterización de fracciones de lignina extraídas de licor negro con solventes orgánicos" (González *et al.*, 2007), en el cual se expone el licor negro a un ambiente ácido con el propósito de disminuir el pH, logrando así separar la lignina de los demás componentes del licor.

En el presente trabajo se muestran dos procesos de precipitación, semejantes entre sí, con diferencias en: el ácido utilizado y acondicionamiento del licor negro. Se considera la precipitación con ácido sulfúrico como referencia para la comparación de las ligninas obtenidas.

### 7.2.1.- Acondicionamiento de licor negro

El licor negro (Fig. 13) utilizado cuenta con un pH original de 13, por lo cual fue necesario aumentar la acidez del licor para lograr la separación de los compuestos de la lignina, sometiéndose a tratamiento con ácido.

Para el tratamiento con el ácido orgánico se agregó NaOH para controlar la caída de pH. Mientras que para el método de precipitación con ácido inorgánico no fue necesario agregar esta base.



**Figura 13.** Licor negro de cocción de madera de *Quercus* spp (Fuente: propia).

### 7.2.2.- Precipitación de la lignina en medio ácido

Se comenzó la precipitación con los ácidos para lo cual se tomaron los licores previamente acondicionados. Una barra de agitación magnética fue puesta en el fondo del vaso de precipitados y el licor fue sometido a agitación y calentamiento. Una vez que la solución alcanzó los 50 °C se tomó un tiempo de 1h para lograr una homogeneización en la misma. Luego, manteniendo la temperatura y agitación constantes, se agregaron gota a gota los ácidos correspondientes por medio de la bureta hasta lograr un pH de 3 para el ácido orgánico y de 2 para el ácido inorgánico (Fig. 14).



**Figura 14.** Montaje del equipo para la acidificación del licor negro (Fuente: propia).

Al llegar al pH deseado se detuvo el suministro de ácido así como el calentamiento. Posteriormente el método original de González *et al.* (2007) nos indicaba la centrifugación de la muestra para lograr una precipitación más rápida. Sin embargo, debido a la falta de una centrífuga, se procedió a dejar en reposo las muestras por 48 h sustituyendo de esta forma la centrifugación. Pasado el tiempo de reposo la solución se divide en dos fases, siendo la lignina el precipitado (Fig. 15).





**Figura 15.** Lignina precipitada (Fuente: propia).

### 7.2.3.- Acondicionamiento de lignina

La muestra precipitada con ácido inorgánico (LAI) fue vaciada en un embudo Büchner con un papel filtro, previamente secado y pesado, y fue lavada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.1 N) a fin de empezar la neutralización de la muestra y evitar una posible reacción violenta al lavar con agua (Fig. 16). Después se lavó el precipitado con agua destilada caliente.

La muestra precipitada con ácido orgánico (LAO) fue lavada solamente con agua destilada caliente para no contaminar la lignina con componentes inorgánicos.



**Figura 16.** Embudo Büchner con la muestra de licor negro previamente acidificado (Fuente: propia).

Posteriormente ambas muestras fueron llevadas a una estufa donde se secaron por 24 h para eliminar cualquier líquido residual.



**Figura 17.** Lignina anhidra (Fuente: propia).

### 7.3.- Evaluación de propiedades fisicoquímicas

#### 7.3.1.- Viscosidad del licor negro

La determinación de viscosidad se realizó siguiendo el procedimiento de la norma ASTM D2270 (ASTM, 2004).

Tanto la viscosidad como la densidad fueron tomadas con ayuda de un Viscosímetro Anton Paar SVM 3000 (Fig. 18). Se colocó una muestra de licor negro de cocción de madera de *Quercus* spp., y se procedió a tomar la lectura.



**Figura 18.** Viscosímetro usado para realizar las mediciones (Fuente: propia).

#### 7.3.2.- Determinación de sólidos del licor negro.

Se realizó la determinación del contenido de sólidos presentes en el licor negro de cocción de madera de *Quercus* spp. El procedimiento a seguir fue el que indica la norma T-650 om-99 (TAPPI, 1999):

Se procedió a secar las cápsulas de porcelana hasta lograr peso anhidro, posteriormente se pesaron 10 g de licor negro dentro de las cápsulas.

A continuación, las cápsulas con el licor negro se colocaron dentro del horno de calcinación hasta que se logró obtener un peso constante. Por último, se comparó el peso original de la cápsula con el peso de la misma al salir del horno para obtener el peso total de sólidos presentes.



**Figura 19.** Cápsulas de porcelana con sólidos residuales del licor negro (Fuente: propia).

### 7.3.3.- Determinación de cenizas del licor negro.

Se siguió el procedimiento según la norma T625 cm-85 (TAPPI,1985).

Con el material obtenido de la determinación de sólidos se determina la cantidad de compuestos inorgánicos o cenizas.

El proceso consiste en someter el licor negro previamente seco a una temperatura de 525 °C hasta un peso constante. Esto se hizo con el fin de quemar y evaporar los compuestos orgánicos dejando sólo residuos de compuestos inorgánicos (Fig. 20).



**Figura 20.** Cápsulas de porcelana con cenizas residuales del licor negro (Fuente: propia).

### 7.3.4.- Solubilidad de la lignina

Las pruebas de solubilidad se realizaron tomando en consideración los solventes de acuerdo a su polaridad y al parámetro de Hildebrand. Este parámetro se define como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva y el calor de vaporización dividida por el volumen molar (Belmares, *et al.*, 2004).

Para las pruebas de solubilidad se tomó en consideración el parámetro de Hildebrand así como la polaridad para cada solvente propuesto.

Para lo cual fueron seleccionados los siguientes:

**Cuadro 4.- Solventes usados para las pruebas de solubilidad.**

Solvente	Pureza (%)	P. Hildebrand (cal cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Polaridad
Etanol	97	12.9	5.2
Acetona	99.5	9.77	5.4
Metanol	99.9	14.5	6.6
Agua destilada	99	23.4	9

Para las pruebas se tomó una muestra de la lignina precipitada y se agregó a tubos de ensaye a los cuales se les agregaron los diferentes solventes (Fig. 21). Esta solución se dejó reposar por 24 h y se procedió a tomar nota de lo sucedido.



**Figura 21.** Muestras de LAO y LAI en proceso de solubilidad (Fuente: propia).

#### 7.4.- Caracterización estructural de las ligninas obtenidas

La caracterización estructural de LAI y LAO se llevó a cabo mediante un análisis de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), tomando en cuenta factores como: cantidad de muestra requerida, accesibilidad al equipo, costo del análisis y tiempo de obtención de resultados.

Además de las ligninas precipitadas también se consideró la lignina Kraft técnica comercial de *Pinus spp.* (LIGT) suministrada por Sigma-Aldrich en los análisis FTIR.

Los análisis se llevaron a cabo en el espectrómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 (Fig. 22). Se determinó la longitud de onda entre  $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 22.** Espectrómetro usado para los análisis FTIR (Fuente: propia).

## 8.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del presente trabajo se muestran en los siguientes puntos:

### 8.1.- Precipitación de ligninas

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el proceso de precipitación, la cantidad de lignina obtenida y el rendimiento del procedimiento.

**Cuadro 5. Rendimiento de LAI y LAO.**

Ligninas	pH final	Rendimiento
LAI	2	63.99%
LAO	3	59.29%

Al analizar el cuadro 5 observamos que la cantidad de lignina LAI es mayor, 63.99 %, que la cantidad obtenida de LAO, 59.29 %. Esto puede deberse a la humedad de ambas ligninas puesto que la pasar por el proceso de secado en la estufa LAO perdió más masa que LAI, por lo que se cree que LAO presentaba más agua en su estructura, por lo cual, presentó una mayor dificultad al filtrar lo que provocó pérdidas en los trasvases, mientras que LAI perdió menos masa, esto debido a la cantidad de compuestos inorgánicos presentes en su estructura.

### 8.2.- Propiedades físico-químicas

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos en pruebas de solubilidad para lignina y pruebas de viscosidad, determinación de sólidos y determinación de cenizas para licor negro.

#### 8.2.1. Viscosidad del licor negro

En el Cuadro 6 observamos los valores obtenidos en las pruebas de Viscosidad y Densidad para el licor negro de *Quercus* spp.

**Cuadro 6. Viscosidad y densidad de licor negro.**

<b>Licor negro <i>Quercus</i> spp.</b>	
<b>Viscosidad dinámica (cP)</b>	2.2663
<b>Viscosidad cinemática (mm<sup>2</sup>/s)</b>	2.0720
<b>Densidad (kg/m<sup>3</sup>)</b>	1093

Analizando la densidad, el valor de 1093 kg/m<sup>3</sup> concuerda con el reportado por Andreuccetti *et al.* (2011) y en los resultados de Rodríguez (2016). Tomando en cuenta la composición del licor negro (agua, celulosa, hemicelulosas, lignina y materia inorgánica) se hace evidente que el hecho de haber obtenido el licor negro al salir del digestor nos muestra la gran cantidad de agua presente, ya que la densidad es de este muy cercana a 1000 kg/m<sup>3</sup>. Asimismo, la viscosidad obtenida de 2.3 cP concuerda con la reportada por Andreuccetti *et al.* para licor negro de cocción Kraft de *Eucalyptus* spp, así como el reportado por Rodríguez para licor de cocción Kraft de *Pinus radiata*.

### **8.2.2.- Determinación de sólidos del licor negro**

La determinación de sólidos presentes en el licor negro arrojó como resultado un 18.093 % de sólidos presentes. Como punto de comparación podemos citar lo dicho por P. Azadi, *et al.*, en 2013: "El licor negro sale del digestor como una corriente acuosa con un contenido aproximado de 15 % de sólidos". Por lo que nuestro licor negro tiene una cantidad mayor de sólidos presentes, esto puede ser debido a la cantidad de madera reaccionada en el proceso de cocción, los extraíbles presentes y/o los compuestos inorgánicos no solubilizados en el proceso Kraft de cocción.

### **8.2.3.- Determinación de cenizas del licor negro**

La cantidad de cenizas obtenidas del licor negro nos representa el material inorgánico presente en el mismo. Se logró determinar que de cada 10 g de licor negro tenemos presencia de 0.89 g de cenizas, el cual representa el 10.89 % de material inorgánico presente. Un valor bajo comparado con lo reportado por Rodríguez en 2016, del 30% de cenizas presentes, esta variación puede ser por el hecho de las diferentes especies de madera usadas. Este material puede contener residuos de los químicos usados en el proceso Kraft como: sodio, azufre, cal u otros.



### 8.2.4.- Solubilidad de ligninas obtenidas

**Cuadro 7. Solubilidad de ligninas.**

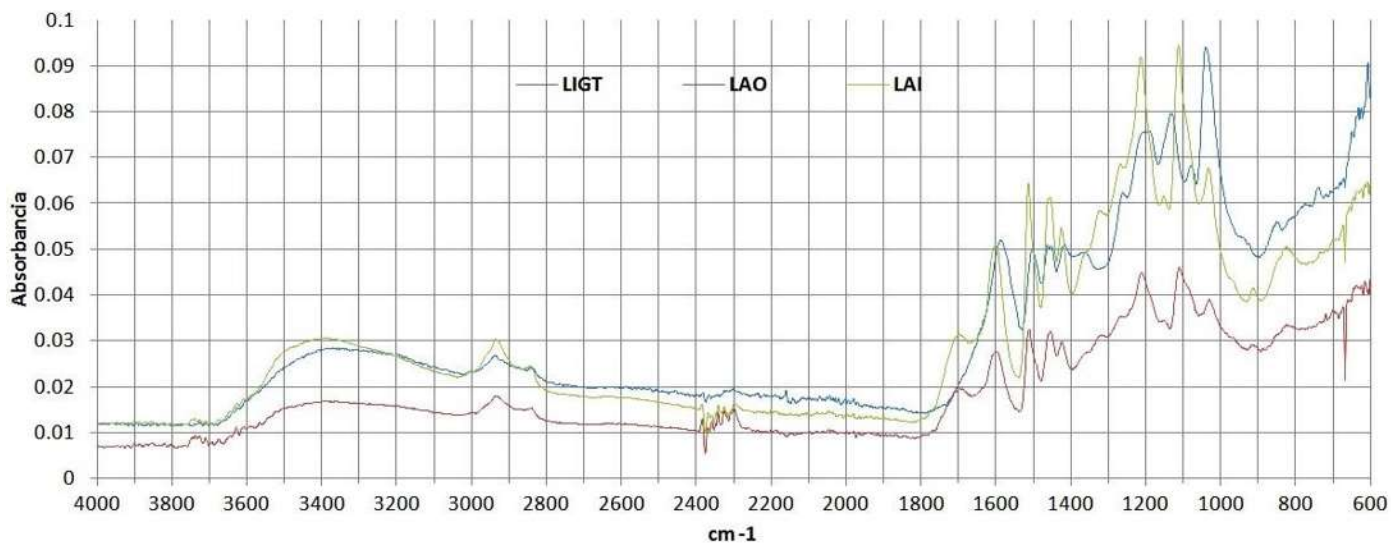
SOLVENTE		LAI	LAO	LIGT
Parámetro de Hildebrand (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Polaridad			
Acetona 99.5 %		+/-	Si	No
9.77	5.4			
Etanol 97 %		Si	+/-	No
12.9	5.2			
Metanol 99.9 %		Si	Si	No
14.5	6.6			
Agua destilada		No	No	Si
23.4	9			

Como podemos observar, LAI fue soluble en etanol y en metanol, mientras que fue más difícil de disolver en acetona y en agua destilada no se solubilizó. LAO fue soluble en acetona y metanol, y con cierta tendencia a ser disuelta en etanol, pero no se disolvió en agua. LIGT fue soluble solamente en agua. Según lo reportado por González *et al.* (2007), las ligninas con un pH de 2, como LAI tienen afinidad con los solventes de baja polaridad. Mientras que Rodríguez (2016) menciona que las ligninas con un pH de 3 tienen mayor afinidad con solventes de baja polaridad, bajo valor en el parámetro de Hildebrand y grupo carbonilo.

Como se puede observar las pruebas de solubilidad no arrojaron resultados similares a los encontrados en la bibliografía, al contrario de lo mencionado, los valores más altos en cuanto a solubilidad se presentan en los solventes de polaridad media-baja. Esto debido a el pH con el cual fueron obtenidas las ligninas. Al ser obtenidas con un pH bajo la solubilidad en solventes polares disminuye (Rodríguez, 2016). Conocemos los valores de pH en los que fueron obtenidas tanto LAI como LAO, sin embargo no conocemos el método de obtención de LIGT la cual presenta solubilidad diferente a las ligninas obtenidas.

### 8.2.5.- Análisis infrarrojo (FTIR) de ligninas obtenidas

A continuación se observan los resultados de los análisis infrarrojos, los cuales muestran la comparación de la estructura de las ligninas obtenidas bajo las mismas condiciones, con la diferencia del cambio de ácido (orgánico e inorgánico). En la figura 23 podemos observar el espectro de las ligninas. En el Cuadro 8 se muestran las señales principales que ayudaron a identificar los grupos funcionales de las mismas.



**Figura 23.** Análisis infrarrojo de ligninas obtenidas.

**Cuadro 8.- Frecuencias FTIR de ligninas obtenidas.**

Frecuencia cm <sup>-1</sup>	Grupo	Frecuencia aproximada	LIGT	LAO	LAI
3400	O-H	3400	X	X	X
2840 - 2930	C-H metil/ metilen	2842 - 3000	X	X	X
2300 - 2360	CO <sub>2</sub> (ruido)	~ 2350		X	X
1700	Estiramientos C=O en cetonas conjugadas, carbonilos y grupos éster	1696 - 1705		X	X
1590 - 1600	Vibraciones de esqueleto aromático más estiramientos C=O, S>G	1593 - 1605	X	X	X
1510	Esqueleto aromático G>S	1505 - 1515	X	X	X
1450	Alcoholes secundarios	1420 - 1450	X	X	X
1420	Alcoholes secundarios	1420 - 1450	X	X	X
1400	CH <sub>2</sub> -CO Flexión de metilenos activos	1440 - 1400		X	X
1380	C-H Alifático con estiramiento en CH <sub>3</sub>	1360	X		
1320	Anillo S + Anillo G condensados	1328		X	X
1270	Anillo G. C=O alargado	1260 - 1269	X	X	
1210	C-C más C=O: G condensada >G esterificada	1221 - 1230		X	X
1195	Carbono cuaternario	1215 - 1195	X	X	X
1140	Sulfito de sodio	1130	X		
1110	C-H aromáticos deformación plana, típico de unidades S	1118		X	X
1040	C-H aromáticos deformación plana	1030 - 1040		X	X
1030	Anillo aromático Guayacil C-H	1024	X		
913	Anillos aromáticos, unidades Siringil y Guayacil = CH	~ 913		X	X
856	C-H fuera de plano en unidades G	856	X		
835	C - H fuera del plano en posición 2 y 6, unidades Siringil	835		X	X
670	CO <sub>2</sub> (ruido)	~ 670	X	X	X

Como referencia para la discusión de los resultados tendremos los trabajos de Faix (1992), Singh *et al.*, (2005), El Mansouri (2007) y Rodríguez (2016). Las características que resaltan a primera vista son la diferenciación de las ligninas de madera blanda (LIGT) y las ligninas de maderas duras (LAO y LAI). Como ya se mencionó, las ligninas de maderas duras contienen en mayor proporción grupos siringil, mientras que las ligninas de maderas blandas contienen mayor proporción de grupos guayacil. Esta características particulares pueden ser observada en los puntos: 1590-1600, 1110, y 835 donde se puede detectar la presencia de grupos siringil. Mientras que en los puntos: 856, 1030, 1210, 1510 y 1270 encontramos a los grupos guayacil. Al mismo tiempo podemos observar que aunque en ciertos puntos se encuentran ambas lecturas como en 1320 y 930, hay puntos como en 1030 y 856 donde la presencia de grupos guayacil es única en LIGT.

Tanto LAO como LAI presentan picos de intensidad alta en 1110, 1600 y 1510  $\text{cm}^{-1}$  corroborando la presencia de unidades siringil, probando así la naturaleza de nuestras ligninas. A los 3400  $\text{cm}^{-1}$  se identifica el radical hidroxilo (OH) tanto en anillos aromáticos como en estructuras alifáticas, presente al sustituir las estructuras fragmentadas en los enlaces éter así como por presencia en la molécula de agua. A 2840-3000  $\text{cm}^{-1}$  se identifican los radicales metil y metileno (-CH<sub>2</sub>-/-CH<sub>3</sub>) lo que nos demuestra señales definidas en este rango debido a la presencia de cadenas y/o radicales metil como sustituyentes ya sea como metoxil o directamente a una estructura mayor.

La medición en 1700  $\text{cm}^{-1}$  nos indica la presencia de C=O en cetonas conjugadas, grupos éster y generalmente de carbohidratos, teniendo una presencia un poco más marcada en LAO. Entre los rangos 1420 y 1450  $\text{cm}^{-1}$  se aprecian los alcoholes secundarios con mayor intensidad en LAI que en LAO y en menor proporción en LIGT. En 1400  $\text{cm}^{-1}$  encontramos señales de carbonilos con flexión de metilenos activos presentes en LAO y LAI. Mientras que en 1380  $\text{cm}^{-1}$  podemos observar carbonilos alifáticos con presencia solamente en LIGT. 1195  $\text{cm}^{-1}$  nos demuestra la presencia de carbonos cuaternarios. Las lecturas nos señalan la presencia de sulfito de sodio, producto de la cocción Kraft original, en 1140  $\text{cm}^{-1}$  sólo con presencia en LGIT. En el rango de 1030 y 1040  $\text{cm}^{-1}$  encontramos C-H con deformación plana, con mayor presencia de unidades guayacil y con deformación de C-O en alcoholes primarios con única presencia en LIGT. Mientras que en 835 encontramos unidades C-H fuera de posición en 2 y 6 en unidades siringil.

Las medidas mostradas en 670 y 2300-2360  $\text{cm}^{-1}$  son ruido, producto del alargado tiempo de vida de la lámpara emisora del rayo de luz con el cual se realizaron las mediciones.

## 9.- CONCLUSIONES

En el presente trabajo se planteó como metodología la separación de lignina de una sustancia secundaria como lo es el licor de cocción de madera del proceso Kraft, así como la caracterización estructural por medio de un análisis FTIR. Adicionalmente se propuso obtener ciertas características tanto físicas como químicas de las ligninas obtenidas así como del licor negro del cual fueron extraídas.

Se realizó la precipitación, por medio de disminución de pH con ácido orgánico e inorgánico, de lignina a partir de licor negro de cocción de madera de *Quercus* spp. del proceso Kraft, lo que otorgó distintos desempeños en el proceso de obtención así como sutiles diferencias en los resultados de los análisis

Tanto LAO como LAI presentan características similares: Ambas presentaron un rendimiento mayor al 50 %, teniendo LAI un rendimiento de 63.99 % el cual supera el obtenido por LAO de 59.29 %, esto debido a los problemas de lavado que presentó LAO, en los cuales se pudo perder material al momento de trasvasar la sustancia debido a su consistencia más gruesa que la presentada por LAI. De manera que por cada 100 ml de licor negro obtenemos entre 5 g y 6 g de lignina precipitada.

La solubilidad de ambas ligninas es mejor en alcoholes y peor en solventes polares como el agua, con una mayor solubilización por parte de LAO en sustancias no polares.

Los resultados obtenidos de viscosidad y densidad del licor negro de cocción de madera de *Quercus* spp. sirven como referencia para los resultados de lignina obtenida, sólidos presentes y contenido de cenizas, por lo cual nos sugieren un contenido bajo de sólidos y/o cenizas, dato que fue corroborado en las pruebas respectivas obteniendo un contenido de sólidos de 18 % y cenizas de 10.89%.

Con el procedimiento aquí realizado, se puede demostrar que se puede obtener lignina a partir de un producto secundario de un proceso, como lo es el licor negro, teniendo propiedades y estructuras similares a las mostradas por ligninas obtenidas mediante procesos destructivos de la madera.

## **10.- RECOMENDACIONES**

El presente trabajo busca contribuir a futuras investigaciones en el campo de la lignina, por lo cual es necesario ahondar en la caracterización de dichos compuestos. La propuesta es complementar este trabajo mediante la aplicación de otras tecnologías para obtener un mejor panorama sobre la materia con la que se está trabajando. Por ejemplo, hacer caracterización por medio de resonancia magnética nuclear y un análisis elemental complementados con un modelado molecular nos darán más datos sobre la estructura de las ligninas aquí obtenidas. Asimismo, experimentar con el uso de más ácidos orgánicos, de manera que podamos encaminar el uso de esta lignina a la industria de la biorefinería y hacerla apta para el consumo humano al no tener ningún tipo de componentes inorgánicos o bien para poder fraccionar la misma lignina y así obtener una cantidad significativa de compuestos orgánicos menores.

## 11.- BIBLIOGRAFÍA

- Andreuccetti, M. T., Leite, B. S., & Hallak d'Angello, J. V. (2011). Eucalyptus black liquor- density, viscosity, solids and sodium sulfate contents revisited. *O Papel*, 52-57.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). (2004). Annual Book of ASTM Standards. *Section 5*. West Conshohocken, Pensilvania, USA.
- Ávila Calderón, L. E. (2012). *Fundamentos de Química de la Madera*. Morelia, Mich.: Editorial Morevalladolid S.A. de C.V.
- Azadi, P., Inderwildi, O., Farnood, R., & King, D. (2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy reviews*, 505-523.
- Bauer, S. S. (2012). Characterization of Miscanthus giganteus lignin isolated by ethanol Organosolv process under reflux condition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 8203-8212.
- Belmares, M., Blanco, M., & Goddard, W. (2004). Hildebrand and Hansen Solubility Parameters from Molecular Dynamics with Applications to Electronic Nose Polymer Sensors. *Journal of Computational Chemistry*, 1814-1826.
- Brauns, F. E., & Brauns, D. A. (1960). *The chemistry of lignin*. Academic Press.
- Bundesministerium für Umwelt (BMU). (1995). Sector Waste Management Concept for Paper and Pulp Industry. In *Prevention-Utilisation-Disposal*. Austria: Ministry of Environment.
- Chaplin, M. (2017, Septiembre 29). *Water structure and science*. Retrieved from Cellulose: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/cellulose.html>
- Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 15-46.
- Davin, B. L., & Lewis, G. N. (2005). Lignin primary structures as dirigents sites. *Biotechnology* 16 (4), 407-415.
- El Mansouri, N.-E. (2009). *Uso de la lignina para el desarrollo de adhesivos usados en tableros de madera*. Ávila, España: Sociedad Española de Ciencias Forestales.
- Empresas CMPC S. A. (2017). *Papelnet*. Retrieved Julio 2017, from El sitio educativo de CMPC.: [www.papelnet.cl](http://www.papelnet.cl)
- Faix, O. (1992). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In S. Y. Lin, & C. W. Dence, *Methods in lignin chemistry* (pp. 233-241). Berlin, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag.

- Fernández, A., Oliet, M., Gilarranz, M. A., Alonso, M. V., & Rodríguez, F. (2003). *Caracterización de ligninas organosolv procedentes de Kenaf (Hibiscus cannabinus L.)*. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid.
- Fernández-Costas, S. G. (2014). Structural characterization of Kraft lignins from different spent cooking liquors by 1D and 2D Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Biomass and Bioenergy*, 156-166.
- Foster, C. D., Mayfield, C., Jackson, S., & Silveira, S. (2007). *Forest Bioenergy*. Retrieved 2016, from Sustainable Forestry for Bioenergy & Bio-based Products: <http://learn.forestbioenergy.net>
- Gebart, R. (2014). Biosyngas from forest product industry by-products and residues. *VETAANI*.
- Gellerstedt, G., & Henriksson, G. (2008). Lignins: Major sources, structure and properties. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 201-224.
- Gellerstedt, G., & Henriksson, G. (2008). Lignins: Major sources, structure and properties. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 201-224.
- González, A. M., Herrera, J. P., & Rodríguez, A. (2007). Caracterización de fracciones de lignina extraídas del licor negro con solventes orgánicos. *Revista forestal Latina*, 51-64.
- Hill, C. A. (2006). *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*. Chichester: Wiley.
- Hunt, B. (2016). *SCRIBD*. Retrieved from <https://es.scribd.com/document/235316568/Se-cuenta-con-plantas-quimicas-para-la-recuperacion-de-licor-negro-docx>
- Kent Kirk, T., & Obst, J. R. (1988). Lignin determination. In A. Willis, & S. Kellogg, *Methods in enzymology* (pp. 87-101). San Diego, California, USA: Academic Press Inc.
- Kollmann, F. (1959). *Tecnología de la madera y sus aplicaciones* (Vol. 1). Madrid, España: Instituto Forestal de Investigación y Experiencias y el Servicio de la Madera.
- Le Floch, A., Jourdes, M., & Teissedre, P.-L. (2015). Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review. *Biomass and Bioenergy*, 94-102.
- Lew, P. C., Bin, Y., & Yun, J. (2014). Lignin biodegradation with laccase-mediator systems. *Bioenergy and Biofuels*.
- Lu, F., & John, R. (2010). *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biochemicals and Biofuels*. Amsterdam: Elsevier B.V.
- Moghaddam, L., Zhang, Z., Wellard, R. M., Bartley, J. P., O'Hara, I. M., & Doherty, W. O. (2014). Characterisation of lignins isolated from sugarcane bagasse pretreated with acidified ethylene glycol and ionic liquids. *Biomass and Bioenergy*, 498-512.



- Ochoa-Gómez, J. R., Roncal, T., Gómez, O., Larreina, S., Cadierno, U., Hernando, S., . . . Calleja, I. (2007). *Industria Química Basada en Biomasa. Research Gate*.
- Rodríguez Olalde, N. E. (2016). Lignina proveniente de licor negro kraft industrial, caracterización experimental, modelado molecular y transformación en el contexto de la biorefinación. *Tesis*. Morelia, Michoacan, México: UMSNH.
- Romero, L. (1992). *Obtención de agentes dispersantes a partir de ligninas recuperadas de licores de pulpado a la soda de bagazo de caña*. Mérida.
- Rowell, R. M. (2005). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press.
- Sanjuan Dueñas, R. (1997). *Obtención de pulpas y propiedades de las fibras*. Guadalajara: CUCEI.
- Savy, D., & Piccolo, A. (2014). Physicochemical characteristics of lignins separated from biomasses for second-generation ethanol. *Biomass and Bioenergy*, 58-67.
- Singh, R., Singh, S., Trimukhe, K. D., Pandare, K. V., Bastawade, K. B., Gokhale, D. V., & Varma, A. J. (2005). Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: preparation, purification and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 57-66.
- Sun, Y., Qiu, X., & Liu, Y. (2013). Chemical reactivity of alkali lignin modified with laccase. *Biomass and Bioenergy*, 198-204.
- TAPPI (Technical Association for Pulp and Paper Industry). (2000). *TAPPI. Test Methods*. Atlanta, USA: TAPPI Press.
- Timilsena, Y. P., Audu, I. G., Rakshit, S. K., & Brosse, N. (2013). Impact of the lignin structure of three lignocellulosic feedstocks on their organosolv delignification. Effect of carbonium ion scavengers. *Biomass and Bioenergy*, 151-158.