



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN
MÁS LIMPÍA

**EXTRACCIÓN DE LIGNINA DE RESIDUOS DE
MADERA DE PINO (*PINUS MONTEZUMAE* LAMB.),
Y SU POSTERIOR HIDROTRATAMIENTO PARA LA
OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS.**

TESIS DOCTORAL

P R E S E N T A

M. EN C. ERNESTO GARCÍA CISNEROS

DIRECTORES

Dr. Fabián S. Mederos Nieto

Dr. Raúl Hernández Altamirano



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-13
REP 2017

**ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS
Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS**

Ciudad de México, 4 de junio del 2020

El Colegio de Profesores de Posgrado de Centro Mexicano para la Producción más Limpia en su Sesión

(Unidad Académica)

Ordinaria No. 6 celebrada el día 4 del mes junio de 2020 conoció la solicitud presentada por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	García	Apellido Materno:	Cisneros	Nombre (s):	Ernesto
-------------------	--------	-------------------	----------	-------------	---------

Número de registro: B 1 9 0 7 4 2

del Programa Académico de Posgrado: Doctorado en Energía

Referente al registro de su tema de tesis; acordando lo siguiente:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Extracción de lignina de residuos de madera de pino (*Pinus montezumae* Lamb.) y su posterior hidrotratamiento para la obtención de biocombustibles líquidos.

Objetivo general del trabajo de tesis:

Realizar una conversión de lignina previamente extraída de biomasa de pino (*Pinus montezumae* Lamb.), para producir biocombustibles líquidos (compuestos aromáticos), mediante un hidrotratamiento catalítico con un catalizador metálico.

2.- Se designa como Directores de Tesis a los profesores:

Director: Dr. Fabián Salvador Mederos Nieto

2° Director: Dr. Raúl Hernández Altamirano

No aplica: ☐

3.- El Trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMPL),

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente, hasta la aprobación de la versión completa de la tesis por parte de la Comisión Revisora correspondiente.

Director(a) de Tesis

2° Director de Tesis (en su caso)

Dr. Fabián Salvador Medero Nieto
Aspirante

Dr. Raúl Hernández Altamirano
Presidente del Colegio

Ernesto García Cisneros

Dr. Abelardo I. Flores Vela





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14
REP 2017

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 15 del mes de enero del 2024 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de Centro Mexicano para la Producción más Limpia para examinar la tesis titulada:

Extracción de lignina de residuos de madera de pino (*Pinus montezumae* Lamb.) y su posterior hidrotratamiento para la obtención de biocombustibles líquidos. del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	García	Apellido Materno:	Cisneros	Nombre (s):	Ernesto
-------------------	--------	-------------------	----------	-------------	---------

Número de registro: B 1 9 0 7 4 2

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: Doctorado en Energía

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene ____ % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo SI ☐ NO ☒ **SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN: *(Por ejemplo, el % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original)*

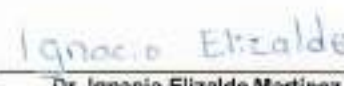
****Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente, y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** ☒ **SUSPENDER** ☐ **NO APROBAR** ☐ la tesis por **UNANIMIDAD** ☒ o **MAYORÍA** ☐ en virtud de los motivos siguientes:

COMISIÓN REVISORA DE TESIS


Dr. Fabián Salvador Mederos Nieto


Dra. Violeta Yasmín Mena Cervantes


Dr. Ignacio Elizalde Martínez


Dr. Raúl Hernández Altamirano


Dr. José Antonio Toledo Antonio


Dr. Raúl Hernández Altamirano
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE AUTORIZACIÓN DE USO DE OBRA PARA DIFUSIÓN

En la Ciudad de México el día 15 del mes de enero del año, el que suscribe Ernesto García Cisneros alumno del programa Doctorado en Energía con número de registro B190742, adscrito al CMP+L manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de Dr. Fabián S. Mederos Nieto y Dr. Raúl Hernández Altamirano y cede los derechos del trabajo intitulado Extracción de lignina de residuos de madera de pino (*Pinus montezumae* Lamb.) y su posterior hidrotatamiento para la obtención de biocombustibles líquidos, al Instituto Politécnico Nacional, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expresado del autor y/o director(es). Este puede ser obtenido escribiendo a las siguiente(s) dirección(es) de correo, ernesto.esique@gmail.com. Si el permiso se otorga, al usuario deberá dar agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.

Ernesto García Cisneros

I. Resumen.

La presente investigación aborda la extracción de lignina a partir de biomasa lignocelulósica la cual proviene del pino (*Pinus montezumae* Lamb.), que es un árbol de coníferas localizado en la parte sur del territorio nacional principalmente en el estado de Michoacán. La deslignificación se llevó a cabo desde el pretratamiento de la materia prima hasta el secado de la lignina, a la cual se le realizaron pruebas de caracterización: espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Análisis termogravimétrico (TGA), poder calorífico superior (HHV) y análisis elemental (CHONS). La deslignificación se llevó a cabo mediante el proceso de extracción Kraft, y se realizó en un reactor Parr de 600 ml. La lignina recuperada obtuvo un poder calorífico superior de 28.7548 MJ/kg. Tomando este valor como positivo comparándolo con el valor obtenido en la lignina Sigma-Aldrich grado reactivo (20.6072 MJ/kg). Por lo que podemos establecer a la lignina extraída como materia prima base para su posterior hidrotratamiento. El hidrotratamiento se realizó en un reactor de la marca Parr de 100 ml con las siguientes variables de proceso: presión 80 bar, temperatura 420 °C, agitación 1200 rpm, tiempo 4 h, peso de lignina 3 g, Peso de catalizador (CoMo/ γ -Al₂O₃) 0.3 g, diámetro equivalente de 0.01651 cm, peso de tetralin 25 g. Obteniéndose un poder calorífico del producto recuperado de: 41.5148 MJ/kg.

II. Introducción.

La biomasa lignocelulósica es el recurso más abundante en el mundo y cuenta con un gran potencial para la producción de distintos compuestos químicos y biomateriales. La biomasa lignocelulósica contiene en su estructura tres tipos de compuestos orgánicos: celulosa (35% a 50%), hemicelulosa (20% a 35%) y lignina (10% a 25%) en porcentaje peso (Saha Badal C., 2005). La celulosa y la hemicelulosa por encontrarse en mayor cantidad son las más utilizadas en diversas formas, desde fibras orgánicas hasta compuestos energéticos (Brinchi et al., 2013). La lignina a pesar de que se encuentra en abundancia no se aprovecha de la mejor manera, esto debido a que por lo general se utiliza como coagente para la combustión (A. Kumar et al., 2020), sin embargo, la lignina tiene un gran potencial sostenible para la producción de diversos compuestos con un mayor valor agregado (Guadix-Montero & Sankar, 2018a) ya que cuenta con casi el 40% del potencial total de la biomasa lignocelulósica, esto se debe a su naturaleza ya que es el que conecta la celulosa y la hemicelulosa (Watkins et al., 2015). La lignina es una macromolécula amorfa e irregular con una gran combinación de compuestos aromáticos entre los cuales tenemos: alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y p-cumarílico

III. Justificación

México se encuentra entre los primeros lugares en la producción de maderas de coníferas como el Pino del cual se producen alrededor del 35% del total de la madera a nivel regional, así mismo en 2018 México ocupó el tercer lugar en América Latina y el Caribe en producción de madera aserrada con 2.2 millones de metros cúbicos (CONAFOR, 2018), de los cuales alrededor del 10% es residuo forestal (aserrín) el cual no es considerado como material primario en el aserradero por lo que generalmente se desecha ocasionando impactos ambientales negativos (Serret-Guasch et al., 2016), tanto en las corrientes de aguas superficiales como a los asentamientos poblacionales (Oliveira et al., 2016), generando problemas respiratorios, alergias y problemas dermatológicos (SCIF, 2014). Por otro lado, el aserrín no se aprovecha para la extracción de la lignina contenida, y de la cual se pueden obtener biocombustibles líquidos (The Carbon Basis Company Ltd. et al., 2010). La lignina es uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica y constituye del 15 al 35 % del peso del aserrín (Zakzeski et al., 2010), por ello se puede asegurar que la lignina es parte fundamental en la viabilidad económica de las biorrefinerías lignocelulósicas. Sin embargo, resulta complejo su extracción debido a que es un polímero de naturaleza aromática con alto peso molecular y cuenta con una base estructural conformada por unidades de Fenil-Propano (Mónica Gonzáles, 2011), además presenta la mayor parte de grupos metoxilo contenidos en la madera, los cuales son resistentes a hidrólisis ácidas (Araújo et al., 2010). En cuanto a la producción de compuestos aromáticos a través de hidrotratamiento de lignina, se presenta problemas con las variables de proceso debido a que se pueden presentar aumentos considerables en la presión y temperatura (Pu et al., 2020).

Existen estudios que demuestran que los procesos de extracción e hidrotratamiento de lignina son una buena opción para producir biocombustibles líquidos (Azadi et al., 2013; Pu et al., 2020), cabe destacar que hay estudios acerca de los dos procesos (extracción e hidrotratamiento), sin embargo, en México se han estudiado de manera individual dichos procesos, esto debido a la complejidad de la estructura molecular y los tiempos de deslignificación de la lignina (Demirbas, 2009). Además, no se han publicado trabajos de extracción y craqueo de lignina proveniente de residuo forestal del pino de Ocote mexicano (*Pinus montezuame* Lamb.).

IV. Hipótesis.

El hidrotratamiento de lignina extraída de aserrín de pino de Ocote mexicano (*Pinus montezumae* Lamb.) en presencia de un catalizador comercial representa una fuente energética sustentable para la producción de biocombustibles líquidos.

V. Objetivos

a. Objetivo general.

Extraer lignina de biomasa residual de pino de Ocote mexicano (*Pinus montezumae* Lamb.), y posteriormente realizar un hidrotratamiento mediante un catalizador comercial para producir bicomcombustible líquido.

b. Objetivos particulares.

- Caracterizar la biomasa lignocelulósica.
- Evaluar y efectuar los procesos de extracción de la lignina de la biomasa lignocelulósica.
- Caracterizar la lignina extraída de la biomasa lignocelulósica.
- Realizar procesos de hidrotratamiento a la lignina extraída de la biomasa lignocelulósica.
- Caracterizar los productos obtenidos en el proceso de hidrotratamiento de la lignina.
- Analizar la información recabada en el proceso de hidrotratamiento de la lignina para la obtención de parámetros cinéticos.

Contenido

I. Resumen.....	2
II. Introducción.....	3
III. Justificación	4
IV. Hipótesis.....	6
V. Objetivos	6
a. Objetivo general.	6
b. Objetivos particulares.....	6
Capítulo 1. Marco teórico.....	12
1.1 Descripción general de la lignina.	12
1.2 Estructura de la lignina	14
1.3 Procesos para el aislamiento de lignina	16
1.3.1 Proceso kraft.....	16
1.3.2 Lignina tipo soda	16
1.3.3 Proceso tipo sulfito	17
1.3.4 Proceso Organosolv	17
1.4 Comparación de ligninas	18
1.5 Propiedades de la lignina	19
1.5.1 Peso molecular	19
1.5.2 Comportamiento térmico.....	20
1.5.3 Solubilidad	21
1.6 Valorización	22
1.6.1 Procesos de conversión de lignina	22
1.6.2 Pirólisis.....	23
1.6.3 Hidroconversión	24
1.6.4 Gasificación.....	24
1.6.5 Hidrolisis	24
1.6.6 Oxidación	25
Capítulo 2. Estado del arte.	26
2.1 Extracción de lignina	26
2.2 Hidroprocesamiento de lignina	28
Capítulo 3. Materiales y métodos.....	32
3.1 Materiales.....	32

3.1.1	Materia prima (<i>Pinus montezumae</i> Lamb.).....	32
3.1.2	Reactivos	33
3.1.3	Tetralina	33
3.1.4	Catalizador.....	34
3.2	Métodos analíticos	35
3.2.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	35
3.2.2	Análisis termogravimétrico (TGA).....	35
3.2.3	Poder calorífico superior (HHV).....	36
3.2.4	Análisis elemental (CHONS).....	36
3.2.5	Destilación simulada (SimDis).....	37
3.3	Reactor	37
3.4	Metodología	38
3.4.1	Extracción de lignina	38
3.4.2	Hidroprocesamiento de lignina.	39
Capítulo 4. Resultados.		42
4.1	Extracción de lignina	42
4.1.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	42
4.1.2	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	47
4.1.3	Poder Calorífico Superior (HHV).....	51
4.1.4	Análisis elemental.....	52
4.2	Hidrotratamiento de lignina.....	53
4.2.1	Destilación simulada (SimDis).....	55
4.2.2	Estimación de parámetros cinéticos.....	57
4.3	Poder calorífico superior de los productos del hidrotratamiento de lignina.....	65
5.	Conclusiones	66
6.	Recomendaciones.	67
Bibliografía		68

Índice de figuras

Figura 1. Esquema estructural de biomasa lignocelulósica (Rubin, 2008)	13
Figura 2 . Estructura modelo de lignina de: a) madera suave, b) madera dura (Zakzeski et al., 2010).....	15
Figura 3. Análisis termogravimétrico de hemicelulosa, celulosa y lignina (Yang et al., 2007)	21
Figura 4. Principales procesos termoquímicos de conversión de lignina y sus productos potenciales (Pandey & Kim, 2011).....	23
Figura 5. Tetralina.....	34
Figura 6. Control de temperatura para la activación del catalizador.	35
Figura 7. Esquema de reactor Parr serie 4848, 100 ml y serie 4568, 600 ml	37
Figura 8. Diagrama del proceso Kraft de extracción de residuo forestal (Pinus montezumae Lamb).	38
Figura 9. Sistema de reacción para el hidroprocesamiento de lignina de pino de Ocote mexicano.....	40
Figura 10 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de aserrín de pino ocote mexicano.....	43
Figura 11. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de lignina de aserrín de pino de Ocote mexicano.	46
Figura 12. Perfil termogravimétrico de biomasa de aserrín de pino ocote mexicano en base seca; a) Curva TGA y b) Curva DTG.	49
Figura 13. Perfil termogravimétrico de la lignina aserrín de pino Ocote mexicano en base seca; a) Curva TGA y b) Curva DTG.	51

Figura 14. Ilustración del esquema de reacción general durante la hidroconversión catalítica de lignina sobre CoMoS/Al ₂ O ₃	54
Figura 15. Curvas de distribución de puntos de ebullición para los productos de hidrotratamiento de lignina.....	56
Figura 16. Distribución de fracciones de los productos de hidrotratamiento de lignina.....	57
Figura 17. Esquema de reacción del modelo cinético por lumps para el HDT de lignina. ..	58
Figura 18. Perfiles de concentración de los componentes de la reacción de hidrotratamiento de lignina. Condiciones de funcionamiento: a) 380 °C, b) 400 °C y c) 420 °C. Datos experimentales (puntos) y distribución simulada de productos (líneas).	62

Índice de tablas

Tabla 1. Composición en porcentaje de unidades fenilpropano de madera dura y blanda (Azadi et al., 2013)	14
Tabla 2. Ventajas y desventajas de los procesos de extracción de lignina (Arato et al., 2005)	18
Tabla 3. Mw, Mn y PDI de ligninas aisladas por diferente proceso (Tolbert et al., 2014) ..	20
Tabla 4. Sistema de reacción para la lignina de <i>Pinus montezumae</i> Lamb.	40
Tabla 5. Identificación de bandas notables en el espectro FTIR para aserrín de madera de pino de Ocote mexicano	44
Tabla 6. Identificación de bandas en el espectro FT-IR para lignina de aserrín	46
Tabla 7. Análisis proximal de aserrín de pino de Ocote mexicano. (en base seca)	48
Tabla 8. Análisis proximal de lignina de aserrín de la biomasa de pino de Ocote mexicano. (en base seca).....	50
Tabla 9. Poder calorífico superior de la muestra de biomasa (<i>Pinus montezumae</i> Lamb.) y de diferentes ligninas.....	52
Tabla 10. Distribución de puntos de ebullición.	56
Tabla 11. Concentraciones de las fracciones de hidrocarburos producidos a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.....	58
Tabla 12. Parámetros cinéticos y termodinámicos para el hidrotratamiento de lignina.	61
Tabla 13. Resultados de conversión y fracciones de producto del hidrotratamiento de lignina.	64
Tabla 14. Poder calorífico superior de los productos de hidrotratamiento de lignina.	65

Capítulo 1. Marco teórico

Se presenta una revisión bibliográfica sobre la lignina y su estructura, composición y propiedades, así como los diferentes procesos para su extracción, también las diversos enfoques que nos ofrece la lignina para su valorización.

1.1 Descripción general de la lignina.

La biomasa lignocelulósica tiene tres principales componentes orgánicos: la celulosa, la hemicelulosa y la lignina (figura 1). La celulosa es el principal componente y es una cadena lineal de unidades de glucosa unidas principalmente por enlaces glucosídicos. La hemicelulosa está constituida por unidades de monosacáridos que va entre los cinco y seis carbonos las cuales unen la celulosa y la lignina, los materiales lignocelulósicos cuentan con un gran potencial para la producción de biocombustibles debido a la relación carbono oxígeno de su estructura (Anwar et al., 2014).

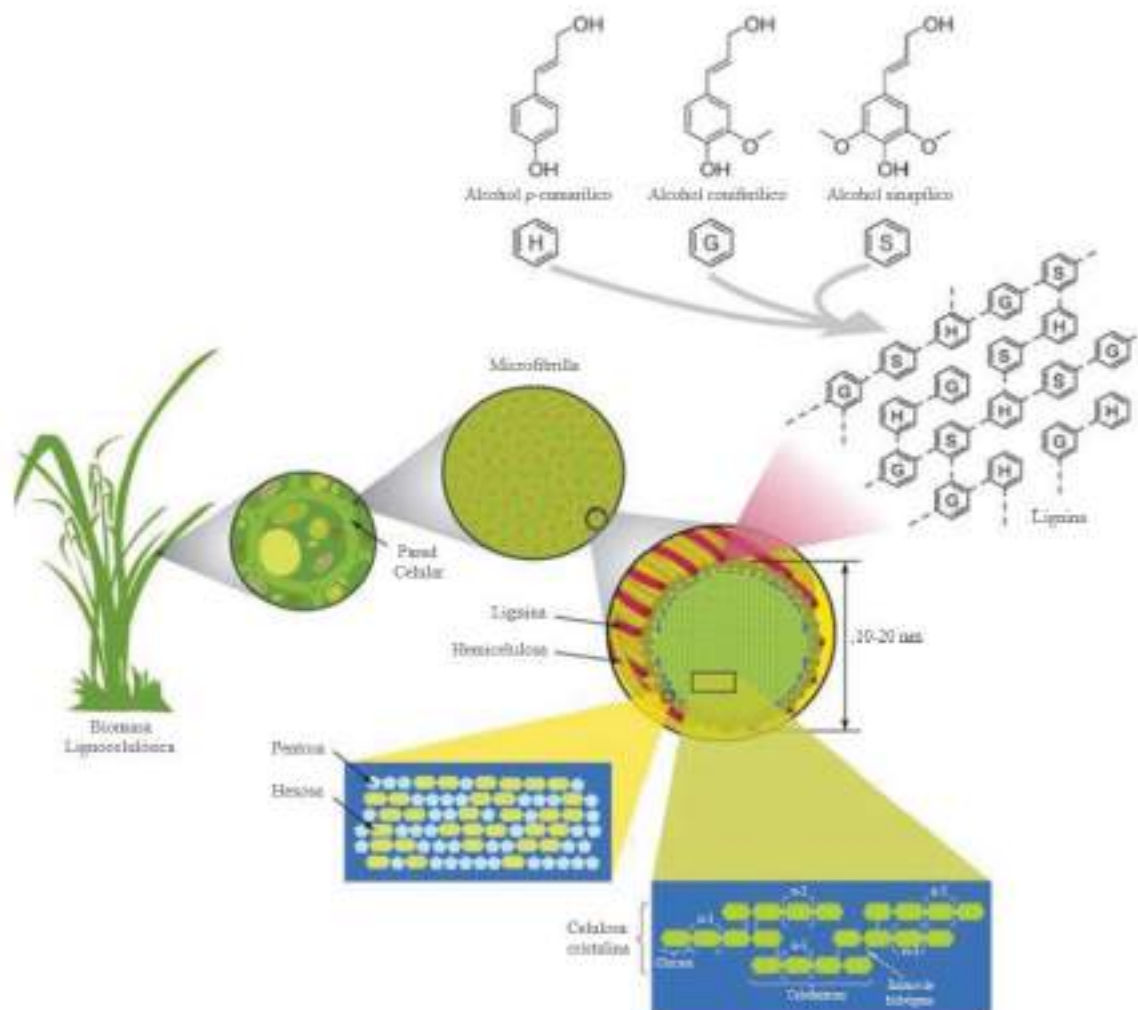


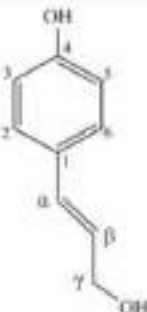
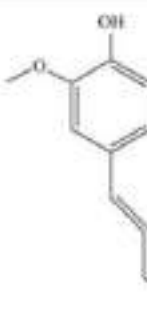
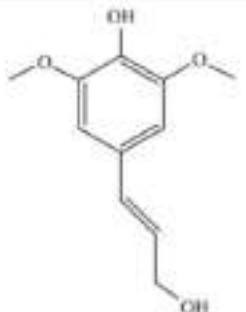
Figura 1. Esquema estructural de biomasa lignocelulósica (Rubin, 2008)

La biomasa lignocelulósica contiene en su estructura tres tipos de compuestos orgánicos: celulosa (35% a 50%), hemicelulosa (20% a 35%) y lignina (10% a 25%) en porcentaje peso (Iqbal et al., 2011; Saha Badal C., 2005), esto dependerá en su totalidad de la naturaleza misma de la biomasa estudiada.

1.2 Estructura de la lignina

La lignina es un biopolímero complejo con unidades principales de fenilpropano metoxilado (figura 1). La lignina se compone principalmente de tres unidades derivadas de alcoholes fenilpropano que contienen grupos metoxi (OCH_3): ρ -Cumarilo (H), Coniferilico (G) y Sinapilico (S), estas unidades se forman mediante polimerización enzimática deshidrogenada (Rubin, 2008). La composición de las unidades de fenilpropano formadas dependerá de la biomasa como se puede ver en la tabla 1, hay más unidades de alcohol coniferilico en la madera blanda con respecto a la madera dura.

Tabla 1. Composición en porcentaje de unidades fenilpropano de madera dura y blanda (Azadi et al., 2013)

Nombre	ρ -Cumarilo (H)	Coniferilico (G)	Sinapilico (S)
Estructura monomérica			
Madera blanda (%)	-	90 - 95	5 - 10
Madera dura (%)	-	50	50

Los monómeros de la lignina están principalmente constituidos mediante enlaces éter (C -O- C), carbono – carbono (C-C), beta – oxígeno (β -O- 4) en cadena ramificada conectada con un carbono – arilo mediante un átomo de oxígeno, también en menor cantidad enlaces β -5, 4-O-5 y β -1, como se muestra en la figura 2.

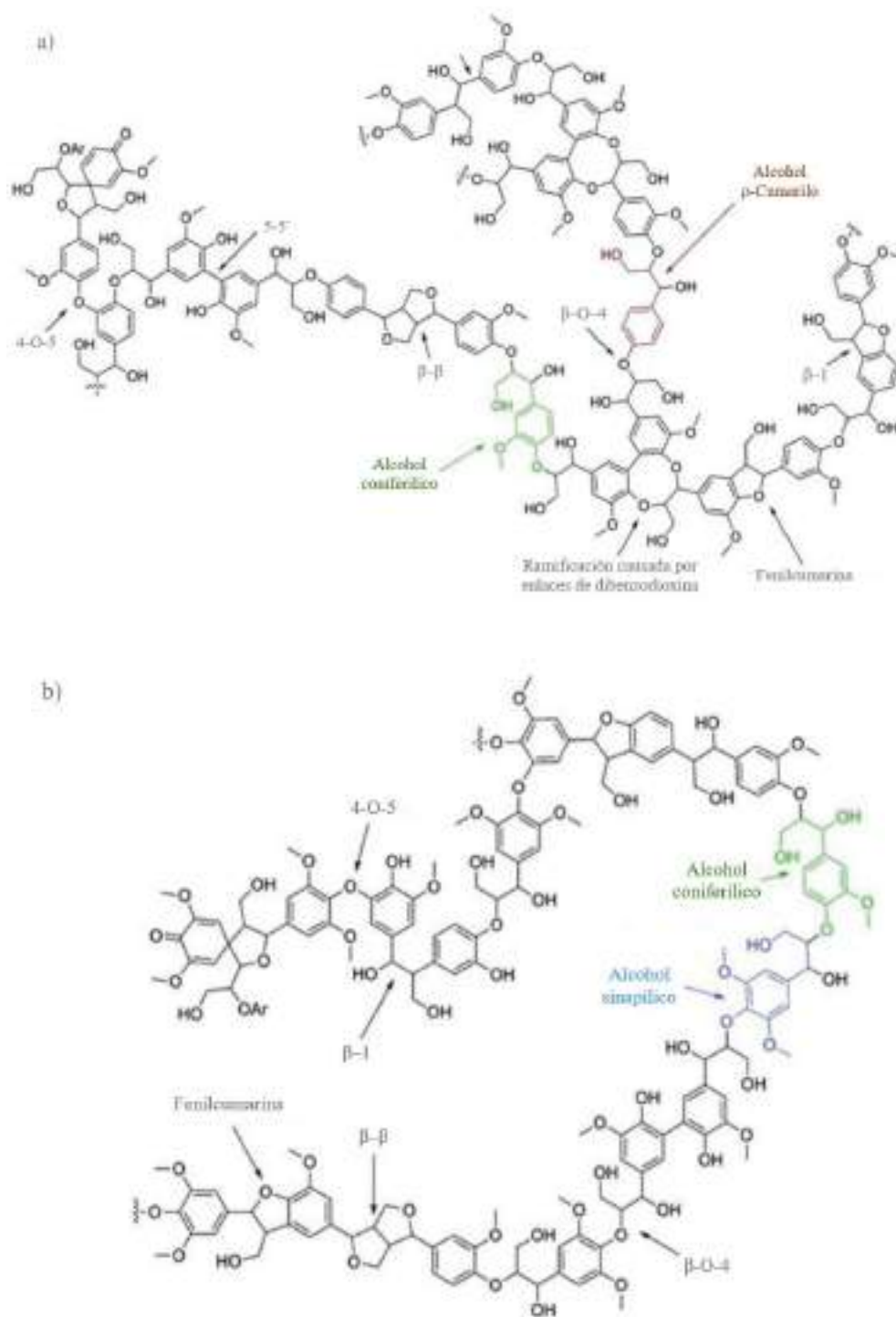


Figura 2 . Estructura modelo de lignina de: a) madera suave, b) madera dura (Zakzeski et al., 2010)

1.3 Procesos para el aislamiento de lignina

La biomasa lignocelulósica como ya se mencionó contiene celulosa, hemicelulosa y lignina la cual debe de separarse mediante diferentes métodos de aislamiento para la obtención de los compuestos con una pureza relativamente alta, estos procesos son utilizados de manera diversa dependiendo del objetivo del aislamiento, por ejemplo, en la fabricación de papel en donde se elimina la lignina y la hemicelulosa sin alterar las fibras de la celulosa. Los procesos de aislamiento se pueden clasificar en dos grupos: fraccionamiento biológico (hongos), y fraccionamiento con solventes (pulpa kraft, soda, sulfito y organosolv).

1.3.1 Proceso kraft

El proceso de deslignificación kraft es el más utilizado en la industria de fabricación de pasta de papel con cerca del 90% de la producción de lignina (Pu, 2018), este proceso necesita licor blanco (NaOH y Na_2S) para aislar la lignina de la celulosa y la hemicelulosa con un rango de temperatura de 155 a 175 °C durante mínimo una hora para disolver el 90 a 95% de la lignina que se encuentra en la biomasa alimentada (generalmente madera blanda) (Calvo-Flores, 2015), posteriormente la celulosa se separa en estado sólido dejando una solución (licor negro) de donde se separara la lignina.

1.3.2 Lignina tipo soda

Este proceso químico utiliza NaOH para llevar a cabo la digestión de la materia prima la cual por lo general son desechos agrícolas como paja y bagazo y representa cerca del 5% de la producción total de pulpa. Este proceso implica una ruptura parcial de los encales mediante la formación de grupos hidroxifenólicos.

Este proceso tiene como desventaja la degradación de la lignina como parte del proceso de la degradación de la celulosa. Aunque el rendimiento de lignina es menos en comparación con otros procesos, este proceso está tomando cada vez más relevancia en el contexto de la biorrefinería, ya que la lignina alcalina está libre de azufre.

1.3.3 Proceso tipo sulfito

Este proceso es más flexible en comparación con el Kraft, ya que puede llevar a cabo con un amplio rango de pH (Holladay et al., 2007) cambiando la dosis y la composición de los productos químicos de la digestión. Para llevar a cabo este proceso se necesitan productos químicos basados en dióxido de azufre y una base como calcio, sodio o magnesio. La digestión se lleva a cabo en un tiempo de 4 a 14 horas y temperaturas de 125 a 180 °C.

Durante este proceso la principal reacción que se lleva a cabo es la sulfonación de la lignina, esto por la introducción de ácido sulfónico en los átomos de carbono. A diferencia de otros procesos la lignina aislada contiene una mayor cantidad de azufre por lo que su purificación se realiza mediante tratamientos adicionales como: fermentación, ultrafiltración o separación química (Lora, 2008).

1.3.4 Proceso Organosolv

Este proceso se basa en solventes orgánicos (metanol, etanol, ácido fórmico o acético) haciendo que la lignina se descomponga mediante separación hidrolítica parcial de los enlaces de éter. Este proceso tiene la ventaja de aislar los componentes de la biomasa lignocelulósica permitiendo que cada fracción se pueda utilizar de manera específica, además la lignina aislada está libre de azufre. Uno de los principales procesos es el Alcell de Lignol Innovation el cual utiliza soluciones acuosas de etanol (40 – 60 % en volumen) con una

temperatura de 180 – 210 °C, una presión de 20 - 35 bares y un tiempo de 3.5 h (Arato et al., 2005; CIMV, 2023),

1.4 Comparación de ligninas

No existe un procedimiento estandarizado para el aislamiento de lignina, por lo que las ligninas extraídas varían mucho en estructura química y composición, esto depende de los métodos de aislamiento y la materia prima empleada, en la tabla 2 se muestra una comparación de las ventajas y desventajas de diferentes procesos de aislamiento.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los procesos de extracción de lignina (Arato et al.,2005)

Proceso de extracción	Ventajas	Desventajas
Proceso Kraft	• Alta disponibilidad • Bajo costo • Alto contenido de compuestos fenólicos	• Contiene azufre • Contenido parcial de hemicelulosa • Mayormente insoluble en compuestos orgánicos • Variación estructural
Proceso tipo soda	• Alta disponibilidad • Bajo costo • Libre de azufre • Alto contenido de compuestos aromáticos • Parcialmente soluble en compuestos orgánicos.	• Contenido parcial de hemicelulosa • Variación estructural • Alto contenido de silicatos
Proceso tipo sulfito	• Alta disponibilidad • Bajo costo • Soluble en agua	• Contiene azufre • Contenido parcial de hemicelulosa

		• Mayormente insoluble en compuestos orgánicos • Bajo contenido de compuestos fenólicos
Proceso organosolv	• Libre de azufre • Muy bajo contenido de hemicelulosa • Alta solubilidad en compuestos orgánicos	• Baja disponibilidad • Alto costo • Grupos hidroxilo y fenol alifáticos esterificados

1.5 Propiedades de la lignina

Existen diversas propiedades que contienen las ligninas las cuales dependerán de la forma en la que se aíslan y su origen a continuación, a continuación, se describirán tres de las más importantes.

1.5.1 Peso molecular

La lignina es un biopolímero no uniforme y la determinación de su distribución, así como de su peso molecular es uno de los principales estudios con el objetivo de entender su reactividad y sus propiedades fisicoquímicas. Los parámetros más comunes para caracterizar su peso molecular es el peso molecular promedio en número (M_n) y en masa (M_w) y el índice de polidispersidad (PDI) el cual indica el grado de uniformidad de un polímero. Tolbert et al (Tolbert et al., 2014) presenta una comparación de diferentes ligninas aisladas por diferentes procesos como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Mw, Mn y PDI de ligninas aisladas por diferente proceso (Tolbert et al., 2014)

Proceso de extracción	Materia prima	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PDI
Proceso Kraft	Madura dura	3300	1000	3.3
	Madera blanda	6500	1600	4.1
Proceso tipo soda	Bambú	2840	1860	1.5
	Álamo	2330	1510	1.5
Proceso tipo sulfito	Pino	1440	810	1.8
Proceso organosolv	Bambú	3260	1680	1.9
	Álamo	10860	5860	1.9

1.5.2 Comportamiento térmico

En la figura 3 se muestra un análisis térmico de hemicelulosa, celulosa y lignina, donde se puede apreciar la estabilidad térmica de los componentes de la biomasa lignocelulósica, se observa picos máximos de degradación inferiores a los 300 °C para la hemicelulosa y para la celulosa lo que corresponde a una formación de productos volátiles, para la lignina se observa un pico máximo de degradación entre 300 y 400 °C y una degradación más prolongada debió a la estructura propia de la lignina y a que sus diferentes enlaces tienen distinta estabilidad térmica por lo que su descomposición se lleva a cabo a diferentes temperaturas.

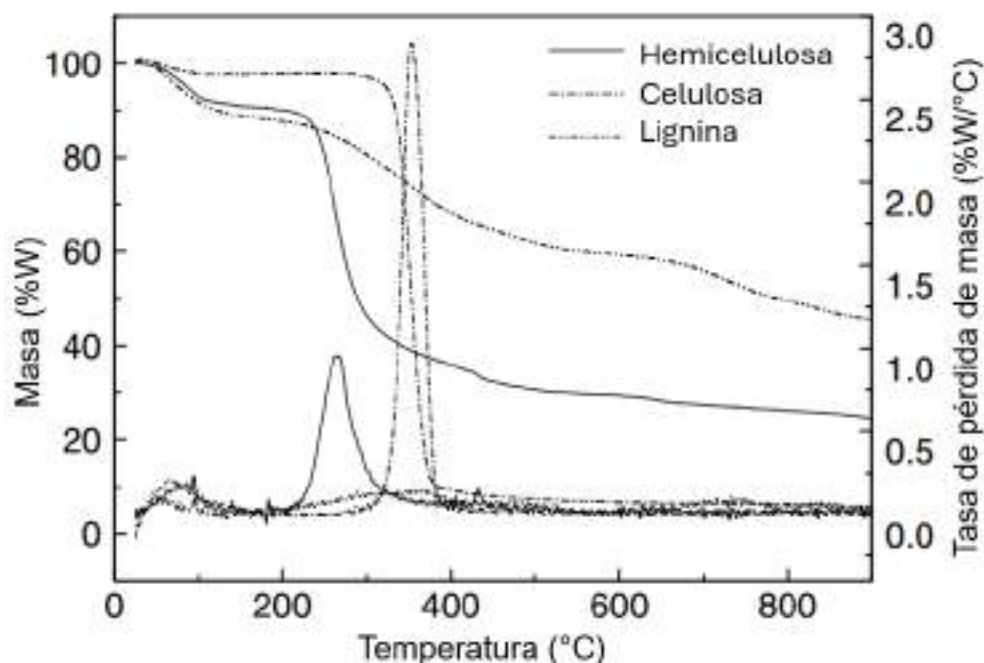


Figura 3. Análisis termogravimétrico de hemicelulosa, celulosa y lignina (Yang et al., 2007)

Durante la degradación térmica de la lignina muchos compuestos monoméricos se descomponen (hidrocarburos aromáticos y alcoholes fenólicos), también se liberan algunos ácidos acéticos y gases no condensables (CO , CO_2 y CH_4).

Existen trabajos enfocados a degradar térmicamente la lignina donde reportan las probables rupturas de enlaces las cuales son: enlaces éter (α -O-4, grupos metoxi y β -O-4), división homolítica* entre C-C β (β -5, β -1), C-OH y C-C (Brebú & Vasile, 2010; Connors et al., 1980).

1.5.3 Solubilidad

La lignina aislada por los diferentes procesos tiene alta solubilidad con una gran cantidad de solventes y temperaturas, esto debido a que los procesos de extracción modifican la estructura y los grupos funcionales disminuyendo el peso molecular. Por lo que la solubilidad depende del proceso de extracción. Existen reportes (Evstigneev, 2011). donde muestran que la lignina

Kraft es soluble en soluciones alcalinas esto debido a la capacidad que tiene para la formación de enlaces de hidrogeno.

1.6 Valorización

La producción de pulpa y papel se está recuperando de manera lenta después de las pérdidas en la producción ocasionadas por la pandemia de COVID 19, en 2021 se consumió en el mundo 415 millones de toneladas de las cuales el 44% corresponde a papel y cartón Kraft, en Norteamérica (Estados Unidos y Canadá) se produjeron en 2021 79 millones de toneladas, la situación en México no es distinta a la del mundo con un consumo en el 2019 de 8 millones de toneladas de las cuales solo se produjeron 5.8 millones de toneladas por lo que es necesario la importación de papel. En la actualidad, solo alrededor del 5% de la lignina producida en la industria de la pulpa y el papel son utilizados para la producción comercial de compuestos de alto valor. (Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana, 2022), por lo que es necesario encontrar formas prácticas de valorizar la lignina que no estén enfocadas a la combustión.

1.6.1 Procesos de conversión de lignina

La despolimerización y conversión de la lignina se puede realizar mediante distintas vías termoquímicas rompiendo sus enlaces generando compuestos de bajo peso molecular (BTX, compuestos fenólicos y gas de síntesis). La figura 4 resumen los principales procesos de conversión de lignina y sus productos potenciales.

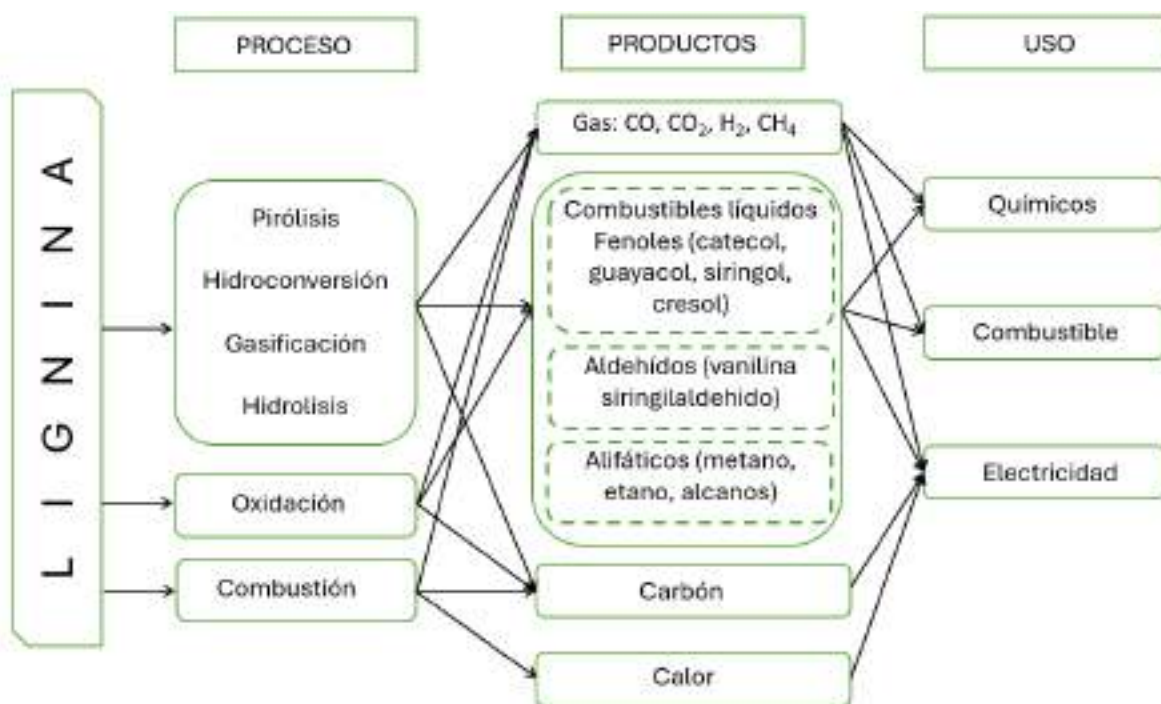


Figura 4. Principales procesos termoquímicos de conversión de lignina y sus productos potenciales
(Pandey & Kim, 2011)

1.6.2 Pirólisis

Este método es el más estudiado para la conversión de biomasa en productos gaseosos y líquidos y se lleva a cabo calentando la biomasa en ausencia de aire para evitar la generación de dióxido de carbono y de esta manera la descomposición hacia compuestos ligeros sea más eficiente. Dependiendo de la severidad de las condiciones de operación la degradación a compuestos más simples (menor peso molecular) por lo general un líquido o un gas (Kleinert & Barth, 2008). La pirólisis de la lignina es muy compleja y se ve afectada por varios factores como el tipo de materia prima, debido a que las diferentes biomásas tienen características propias (Raimo Alén et al., 1985), la velocidad en la que se lleva a cabo el calentamiento, la temperatura, etc. Durante el proceso se generan diferentes productos que incluyen hidrocarburos gaseosos con monóxido de carbono y dióxido de carbono, así como metanol,

acetona y acetaldehído, también compuestos base como monolignoles (fenol, siringol y catecol).

1.6.3 Hidroconversión

Este proceso a diferencia de otros podría ser la que tiene mejor panorama para la obtención de productos líquidos debido a que en la actualidad existen diversos trabajos con buenos resultados en la literatura (Connors et al., 1980; Oasmaa et al., 1993a). Para llevar a cabo la reacción es necesario utilizar un catalizador de hidrotratamiento con un solvente el cual funciona como agente que en adición con el hidrogeno formaran fragmentos estables de la lignina, que en ciertas condiciones se puede obtener un alto rendimiento de productos líquidos estables (fenoles, aromáticos, naftenos y alcanos).

1.6.4 Gasificación

La gasificación de la lignina se consigue por lo general mediante tres procesos distintos: gasificación convencional en presencia de oxígeno con baja presión y altas temperaturas, liberación de gas de síntesis en ausencia de oxígeno y gasificación catalítica a altas presiones, generando mezclas de gas como H_2 , CO , CO_2 y CH_4 , que dependerán de la biomasa, la presión y la temperatura las cuales son superiores a los 700 °C.

1.6.5 Hidrolisis

La hidrolisis es un proceso termoquímico que rompe los enlaces de la lignina produciendo compuestos como benceno metoxilado y alquilado, fenoles (Saisu et al., 2003) por lo que la prevención de la repolimerización y el control de la formación de cenizas es muy importante, esto se logra utilizando soluciones alcalinas mejorando la solubilización de la lignina y evitando la formación de carbón (Ramsurn & Gupta, 2012). También se ha presentado el uso

de distintas mezclas de agua con otros disolventes (fenol, etanol y ácido fórmico) para aumentar el rendimiento del bioaceite (Oregui Bengoechea et al., 2015).

1.6.6 Oxidación

La oxidación de la lignina resulta relativamente simple debido a la presencia de grupos hidroxilo. La reacción se lleva a cabo rompiendo los enlaces de aril éter principalmente. Los productos que se generan de la oxidación de la lignina varían y van desde aldehídos aromáticos hasta ácidos carboxílicos (80), esto dependerá del tipo de biomasa que se utiliza, por ejemplo, la lignina de madera blanda produce vanilina y ácido vanílico, mientras que la lignina obtenida de madera dura produce siringaldehído y ácido siríngico (Rubin, 2008).

Capítulo 2. Estado del arte.

En este capítulo se presenta una revisión bibliográfica actual sobre la extracción de lignina e hidropesamiento de la misma haciendo énfasis en procesos donde utilicen reactor tipo batch y catalizador de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.1 Extracción de lignina

A lo largo de la revisión bibliográfica se han encontrado distintos trabajos relacionados con la extracción de lignina de diferentes tipos de madera como el trabajo presentado por Azadi y colaboradores (Azadi et al., 2013), donde realizan un resumen de los distintos métodos para la extracción de lignina y la aplicación de la misma en la producción de combustibles líquidos, tocando puntos que van desde: la viabilidad e impacto ambiental y la estructura química de lignina hasta la despolimerización de la misma.

Chavez-Sifontes y colaboradores (Chávez-Sifontes & Domine, 2013), presenta un estudio de la extracción de lignina de biomasa lignocelulósica donde resalta la importancia de conocer el estado y las propiedades con las que se necesita obtener la lignina. Realizaron una recopilación de datos significativos de las características estructurales de la lignina, los procesos de extracción y aislamiento partiendo de biomasa. La revisión se concentra en los distintos procesos de despolimerización que han sido desarrollados o investigados, analizando los distintos compuestos aromáticos que pueden obtener con cada uno, así como las diversas reacciones a las que pueden someterse algunos de ellos.

Madhav Prasad y Chang Soo (Pandey & Kim, 2011), presentan una revisión de los distintos métodos termoquímicos para la despolimerización de lignina y sugieren que puede ser una

fuente valiosa de productos químicos, particularmente fenólicos. Sin embargo, la despolimerización de lignina con escisión selectiva de enlaces es el principal desafío para convertirla en productos químicos de valor agregado.

Watkins y colaboradores (Watkins et al., 2015), presentan una extracción de lignina de diferentes fuentes de biomasa lignocelulósica mediante tratamiento con ácido fórmico seguido de tratamiento con ácido peroxifórmico para el uso potencial como reemplazo parcial del precursor de fenol en resol sistemas fenólicos. Las ligninas aisladas se purificaron para eliminar impurezas y se caracterizaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) para comparar las propiedades térmicas y la composición química.

Lobato-Peralta y colaboradores (Lobato-Peralta et al., 2021), presenta una revisión de diferentes tipos de extracción de lignina, así como la valorización de biomasa lignocelulósica para aplicaciones energéticas, concluyendo que los procesos basados en la extracción con azufre tienen una menor pureza comparados con los procesos alcalinos, así como los rendimientos en la extracción de lignina se ven afectados por la temperatura, pH, el tiempo de cocción y la presión.

Con esta revisión bibliográfica se logró contrastar lo que se ha estado realizando en la investigación para el aprovechamiento y aislamiento de lignina con los objetivos planteados en este trabajo, para tener un panorama más amplio en cuanto a los resultados que se esperaban obtener y realizar un plan más estructurado de trabajo en esta primera etapa del proyecto.

2.2 Hidroprocesamiento de lignina

A lo largo de la revisión bibliográfica se han encontrado trabajos relacionados con el hidrotratamiento de lignina mediante el uso de un catalizador comercial como por ejemplo $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, también reportan el uso de solventes donadores de hidrogeno como el trabajo realizado por Junjie Pu y colaboradores (Pu et al., 2020), reportaron el hidrotratamiento de lignina para la producción de aromáticos en un reactor semi batch con alimentación continua de hidrógeno, en este trabajo seleccionaron $\text{CoMo}/\text{AL}_2\text{O}_3$ como catalizador y tetralin como disolvente donador de H que permite evitar reacciones de condensación, además de permitir la difusión del hidrógeno en la fase líquida. Las variables de proceso que reporta Pu y colaboradores son de una temperatura de 350 °C, presión de 80 bar, 5 h. De reacción y 800 rpm en la agitación del reactor, obteniendo una conversión de 73.13% de la lignina a aromáticos. Este trabajo aporta bases significativas en el desarrollo del proyecto, sin embargo, el uso de la sustancia que reportan (Tetrahidrofurano) para la separación de los productos del hidrotratamiento tiene un manejo de alto riesgo por lo que se planteara la utilización de otro compuesto con propiedades menos agresivas.

Marcel Jonathan y colaboradores (Hidajat et al., 2018a) reportaron la producción de un aceite con un alto poder calorífico y una gran cantidad de compuestos aromáticos libres de oxígeno a partir de lignina obtenida por hidrolisis con ácido sulfúrico concentrado utilizando un enfoque de dos pasos. En el primer paso el bio aceite de lignina fue producido por la licuefacción de la lignina de hidrolisis concentrada de ácido sulfúrico en una mezcla con etanol supercrítico y ácido fórmico. En el segundo paso se realizó una hidrodesoxigenación del bio aceite de lignina sobre catalizadores de $\text{CoMo}/\text{AL}_2\text{O}_3$ soldado, $\text{Pd}/\text{AL}_2\text{O}_3$ y $\text{Ru}/\text{AL}_2\text{O}_3$, para la producción bio aceite de lignina mejorado. Esto debido a que si bien el

rendimiento de bio aceite de lignina no fue malo (70% peso), tenía un poder calorífico bajo (27.2 MJ/kg), así como los rendimientos en la producción de monoaromáticos (moléculas de guayacol y siringol oxigenado) con valores de 1 y 4 % en peso de la lignina obtenida por hidrolisis. El bioaceite se separó del etanol y es usado para la alimentación en el hidrotratamiento con ácido fórmico que actúa como un agente donador de hidrógeno. El proceso se llevó a cabo durante 4 h. con una temperatura de 350 °C produciendo aromáticos libres de oxígeno, como bencenos alquilados, indanos y tetralinas con un alto rendimiento del 6.8% en peso (basado en la lignina de obtenida por hidrolisis), el bio aceite mejorado exhibió un aumento en el poder calorífico (>40 MJ/ Kg) el cual asegura la calidad del compuesto obtenido, y nos brinda un mejor panorama en el uso de la hidrodeshidrogenación en los productos de la depolimerización de lignina.

Kumar Ramesch y colaboradores (C. R. Kumar et al., 2015) presentaron un estudio del hidrotratamiento catalítico de lignina Kraft utilizando catalizadores comerciales (NiMo y CoMo) sulfurados *in situ*, mediante la adición de dimetildisulfuro, en diferentes soportes tanto ácidos como básicos (AL₂O₃, ZSM-5, carbón activado y MgO-La₂O₃) en ausencia de un solvente. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch con una temperatura de 350 °C, 4 h. de reacción y 100 bar de presión inicial de H₂. Obteniéndose el mayor rendimiento total de monómeros con un 26.4% en peso de la lignina alimentada utilizando el catalizador de NiMoS/ MgO-La₂O₃. En este trabajo podemos notar la importancia de realizar una sulfuración al catalizador y debido a esto se plantea realizar dicho pretratamiento antes de usarlo en la reacción a diferencia de lo reportado en este trabajo.

Joffres y colaboradores (Joffres et al., 2014), evaluaron las transformaciones que ocurren en el hidrotratamiento de lignina de paja de trigo a una temperatura de 350 °C, NiMo/AL₂O₃

como catalizador y tetralin como solvente donador de hidrógeno en un reactor batch. Con un protocolo de separación bien definido utilizando principalmente tetrahidrofurano (THF) fue posible aislar y caracterizar gases, líquidos orgánicos, residuos de lignina y sólidos.

Jongerius y colaboradores (Jongerius et al., 2012) realizaron estudios de hidrodesoxigenación de lignina con un catalizador comercial (CoMoS/ Al_2O_3) el cual fue activado bajo una atmósfera de hidrógeno antes de la reacción, se utilizando un reactor batch con una presión de 50 bar, 300 °C de temperatura, dodecano como líquido solvente y 3 h. de reacción. En el trabajo se propone una red de reacciones que se llevan a cabo durante la reacción principal. En el hidrotratamiento de sustratos mono-oxigenados demostró tener un grado de dificultad alto en las condiciones aplicadas, por lo que, partiendo de la mayoría de las posiciones en la red, el fenol y los cresoles son los principales productos finales. El uso de compuestos donadores de Hidrógeno es muy importante dentro de las reacciones de hidrotratamiento en este proceso por lo que se ha optado por el uso de tetralin como solvente.

Zhang y colaboradores (Zhang et al., 2020) presentan, los avances más recientes en los procesos de hidrogenación de lignina para producir compuestos aromáticos, explorando diversas estrategias catalíticas que han surgido para mejorar la eficiencia hacia compuestos aromáticos minimizando compuestos no deseados, discutiendo los mejores catalizadores y condiciones de operación que han demostrado ser efectivos, también se destacan los retos y obstáculos que se han encontrado en el hidrotratamiento de lignina y sugiere posibilidades para el desarrollo del tema proporcionando una visión de los progresos recientes en la hidrodesoxigenación para la producción de productos químicos a partir de recursos renovables.

La revisión bibliográfica realizada nos permitió conocer los hallazgos que se han realizado en la investigación del hidrotratamiento de lignina con catalizadores comerciales encontrando las variables de proceso que se adecuan a nuestra materia prima, así como los compuestos que se esperan obtener del proceso. El uso de lignina comercial fue una constante en la revisión bibliográfica, por lo que lo planteado en este trabajo implica un reto mayor debido a las características que presentara nuestra lignina aislada, ayudándonos a tener un panorama más amplio y comprender los desafíos que se presentaran en la experimentación y el tratamiento de los resultados.

Capítulo 3. Materiales y métodos.

En este trabajo, se eligió estudiar la lignina extraída del pino de ocote mexicano (*Pinus montezumae* lab.) para investigar la hidroconversión catalítica sobre un catalizador comercial CoMoS/Al₂O₃. La extracción se realizó mediante el proceso Kraft por ser el más utilizado en la industria de la pulpa de papel, usando un reactor batch como digestor. La caracterización de la materia prima y de la lignina extraída se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA), poder calorífico superior (HHV) y análisis elemental (CHONS). Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en reactor batch con atmosfera de H₂, se realizaron una serie de estudios cinéticos con distintos tiempos de residencia (1-4 h), recuperando la fase líquida para su caracterización usando: destilación simulada (SimDis), HHV y CHONS para identificar las diversas reacciones que ocurren y realizar un análisis cinético por el método de *lumps*.

En este capítulo se presentan los materiales utilizados para llevar a cabo toda la experimentación, en segundo lugar, los métodos analíticos utilizados para la caracterización de la materia prima y de la lignina extraída, en tercer lugar, el protocolo utilizado para el aislamiento de la lignina y por último la metodología utilizada para el hidropocesamiento.

3.1 Materiales

3.1.1 Metería prima (*Pinus montezumae* Lamb.)

El *Pinus montezumae* Lamb. por su nombre científico es una especie de alto valor comercial en nuestro país debido a que tiene una gran distribución geográfica de México extendiéndose hasta Guatemala. Es mejor conocido como pino de ocote, pino montezumae, pino blanco u ocote macho, alcanza en algunos sitios hasta 35 m de altura y hasta 1.5 m de diámetro (Guerra-De la Cruz et al., 2019). Sus frutos tardan alrededor de 26 meses después de la

polinización entre abril a junio, esto debido a que las temperaturas favorecen la apertura del cono (semilla) (Juárez Mirón Ferman, 2023). Esta materia prima fue recolectada en el rancho Peñitas y Guzmán municipio de San Joaquín en el estado de Michoacán, coordenadas: 19.750383, -100.255778.

3.1.2 Reactivos

Los reactivos utilizados a lo largo del proyecto fueron:

- Hidróxido de sodio (99% J.T. Baker)
- Sulfato de sodio (99% Meyer)
- Ácido sulfúrico (99% J.T. Baker)
- Lignina alkali grado reactivo (Sigma-Aldrich)
- Lignina extraída de *Pinus montezumae* Lamb.
- Tetralina (99% Sigma-Aldrich)
- Dimetildisulfuro (99% Sigma-Aldrich)
- Hidrogeno (99.998%)
- Tetralina*

3.1.3 Tetralina

La tetralina (figura 5) es un hidrocarburo con formula química $C_{10}H_{12}$, es derivado del naftaleno y es utilizado como solvente. En el proceso del hidrotratamiento de lignina tiene la función de ser un donador de H_2 , existen diversas publicaciones (Han et al., 2020; Jing et al., 2020a; Oasmaa et al., 1993b) que reportan el uso de este donador debido a que con catalizador

CoMo se genera una selectividad para romper enlaces éter β -O-4 para la producción de fenoles y líquidos más ligeros (Araya et al., 1986).

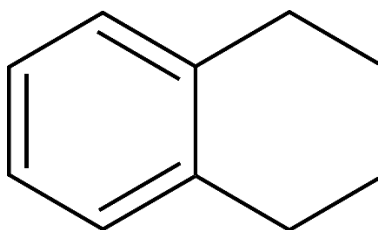


Figura 5. Tetralina

3.1.4 Catalizador

El catalizador que se utilizó es un catalizador comercial de CoMo (Co 3.47 y Mo 14.70 en porcentaje peso), se presenta en forma extruida trilobular en su estado oxidado y está soportado en alúmina (γ -Al₂O₃), antes de cada prueba el catalizador se activó mediante una sulfuración *ex situ* empleando 50 ml de gasóleo (1.26 % en peso de S) y 0.07 ml de dimetildisulfuro a una temperatura de 320 °C, 50 bar de presión de hidrógeno, 750 rpm y 3 horas de tiempo de contacto en un reactor discontinuo de 100 ml como se muestra en la figura 6, esto según lo reportado por Sánchez-Anaya y colaboradores (Sánchez-Anaya et al., 2021). El catalizador se trituro para su uso en el proceso de hidrotratamiento a un tamaño de partícula equivalente de 0.01651 cm, densidad de bulk 0.9943 g/cm³ y un volumen de poro total de 0.2593 cm³/g.

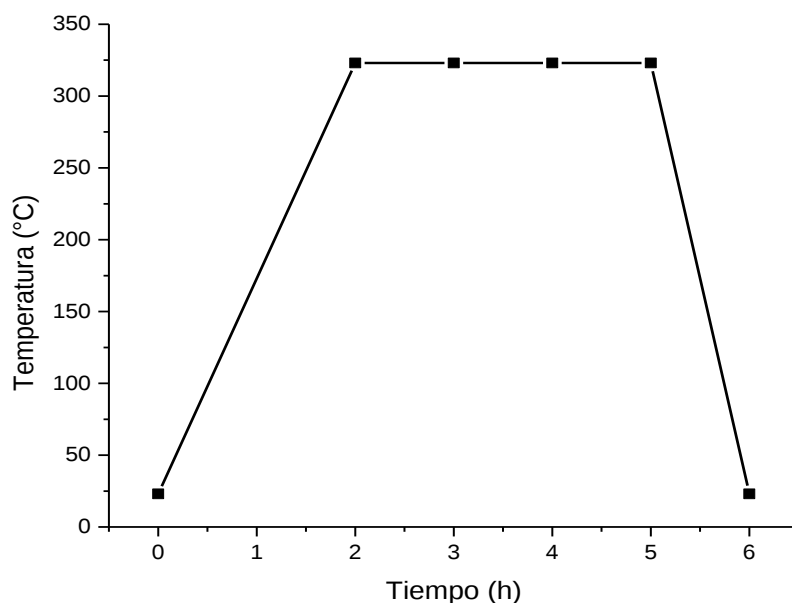


Figura 6. Control de temperatura para la activación del catalizador.

3.2 Métodos analíticos

3.2.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Las mediciones FT-IR de la muestra de lignina extraída se realizaron utilizando un equipo Perkin Elmer Frontier con capacidad de IR medio (8300 – 350 cm^{-1}) e IR lejano (700 – 30 cm^{-1}) con una resolución óptima de 0,4 cm^{-1} .

3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las pruebas de estabilidad térmica, temperatura de descomposición y contenido de carbono total se determinaron para la muestra de lignina extraída mediante análisis termogravimétrico. La prueba se llevó a cabo en un analizador térmico simultáneo Perkin Elmer STA 6000. La rampa de calentamiento es de 30 a 80 °C con incrementos de 10 °C por

minuto, con un flujo de nitrógeno de 19 mililitros por minuto y un flujo de oxígeno de 50 mililitros por minuto, esto se realizó en dos etapas: la primera etapa con un rango de calentamiento de 30 a 600 °C con nitrógeno y el segundo con un rango de 600 a 900 °C en presencia de oxígeno.

3.2.3 Poder calorífico superior (HHV)

El poder calorífico superior se determinó utilizando un calorímetro Parr 6200 con bomba de oxígeno estilo isoperibólico 1108 controlada por microprocesador, con un rango de muestra de 5000 a 8000 calorías, resolución de temperatura de 0.0001 °C y 0.1% de precisión.

3.2.4 Análisis elemental (CHONS)

El analizador elemental Thermo Scientific Flash Smart (CHONS) basado en el método Dumas modificado funciona de acuerdo con la combustión instantánea dinámica de la muestra. La muestra se pesó en contenedores y se introdujo en el reactor de combustión a través del muestreador automático Thermo Scientific MAS Plus con la cantidad adecuada de oxígeno. Para el análisis CHNS, los gases de combustión se transportan mediante un flujo de helio a una capa llena de cobre, una columna de GC que proporciona separación de los gases de combustión y, finalmente, se detectan mediante un detector de conductividad térmica (TCD). Para la determinación de oxígeno, el sistema funcionó en modo de pirólisis. Las muestras se pesan en recipientes y se introducen en la pirólisis. El reactor contiene carbón recubierto de níquel mantenido a 1060 °C. El oxígeno presente en la muestra, combinado con el carbono, forma monóxido de carbono que luego se separa mediante cromatografía de gases de otros productos y se detecta mediante el detector TCD. Finalmente, el software genera automáticamente un informe completo y se muestra al final del análisis.

3.2.5 Destilación simulada (SimDis)

El equipo utilizado para llevar a cabo las pruebas de destilación simulada fue un cromatógrafo de gases de la marca Zhimadzu GC-2010, bajo la norma *ASTM D2887*. Este equipo cuenta con un detector de ionización de llama con capacidad de detección del 1% de dodecano y una temperatura de operación de 538 °C, utiliza hidrogeno de alta pureza como combustible detector y helio de alta pureza como gas de arrastre.

3.3 Reactor

La digestión se realizó en un reactor de la marca Parr Instrument Company de la serie 4568 con agitación y capacidad de 600 ml, mientras que el proceso de hidrotratamiento se realizó en un reactor de la marca Parr Instrument Company de la serie 4848 con agitación y capacidad de 100 ml.

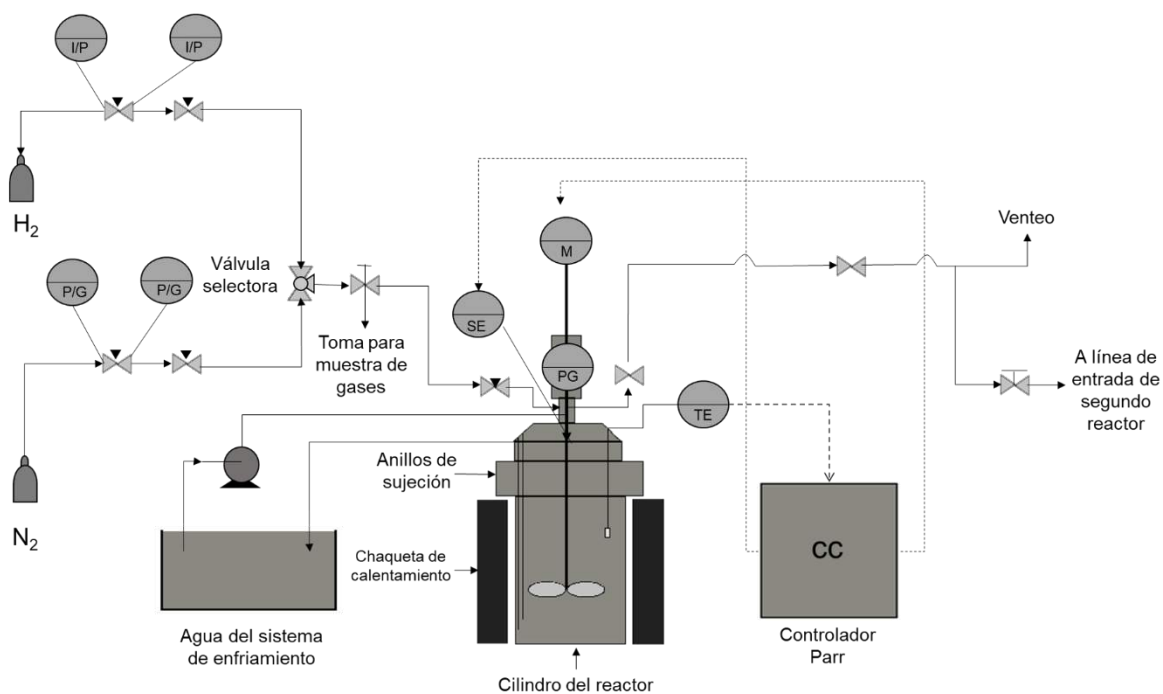


Figura 7. Esquema de reactor Parr serie 4848, 100 ml y serie 4568, 600 ml

3.4 Metodología

3.4.1 Extracción de lignina

La metodología experimental para la extracción de lignina del *Pinus montezumae* Lamb. fue adaptado de los procesos descritos en el libro de Earl Libby (C. Earl Libby, 1983) y el presentado por Nour-Eddine (Nour-Eddine El Mansouri, 2006) como se muestra en la figura 8.

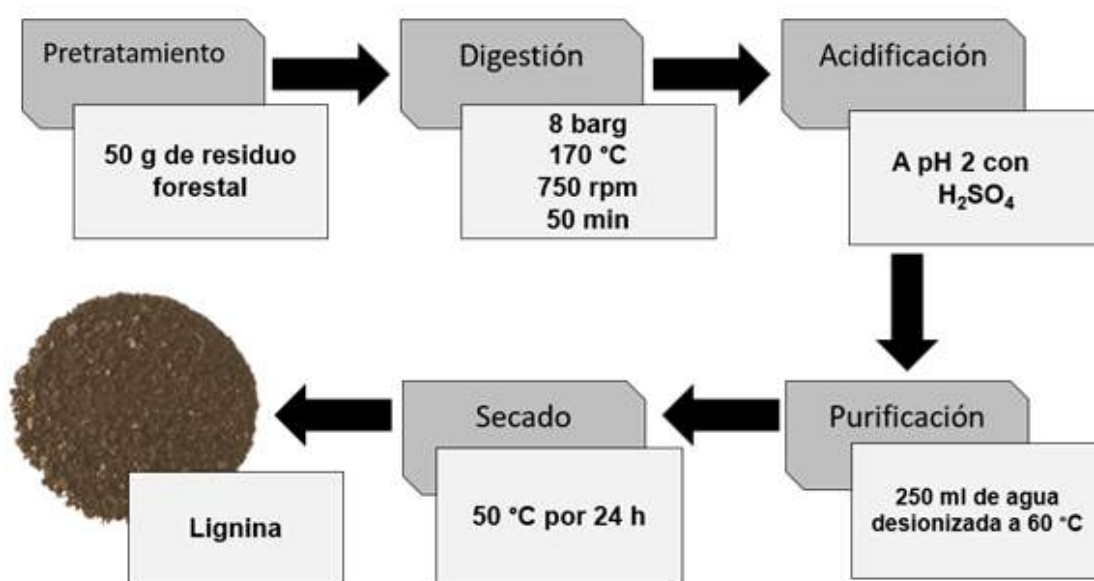


Figura 8. Diagrama del proceso Kraft de extracción de residuo forestal (*Pinus montezumae* Lamb).

El pretratamiento del residuo forestal se llevó a cabo triturando el aserrín del pino de ocote mexicano utilizando la malla número 40 y 60, utilizando el aserrín atrapado en la malla 60. Posteriormente se realizó la digestión utilizando como solvente “licor blanco”, el cual se preparó mezclando 250 ml de una solución acuosa de 24 g l⁻¹ de hidróxido de sodio (NaOH) con 250 ml de otra solución de 5 g l⁻¹ de sulfuro de sodio (Na₂S).

La deslignificación se realizó en el reactor con capacidad de 600 ml donde se colocaron 50 g de residuo previamente tamizado, con 500 ml de licor blanco. El reactor se presurizó a 8 barg en atmósfera de nitrógeno la cual se mantuvo constante mediante una válvula reguladora de presión. La reacción se llevó a cabo durante 50 minutos a 170 °C, con agitación a 750 rpm.

Una vez completada la digestión, la fase líquida (licor negro) se recuperó mediante filtración. Luego se calentó hasta 90 °C con agitación de 320 rpm. El pH se ajustó con una solución acuosa con 10 % en volumen de ácido sulfúrico (H_2SO_4), agregando de 3 ml en 3 ml hasta ajustar el pH a 2. Posteriormente la lignina separada del licor negro se recuperó mediante filtración. La lignina ya recuperada se purificó con 50 ml de agua desionizada a 60 °C durante 30 minutos y agitación constante a 320 rpm, finalmente se filtró. Este proceso de purificado se repite tres veces. Finalmente, la lignina purificada se secó en una estufa (Riossa E-33D) durante 24 horas a 50 °C.

3.4.2 Hidroprocesamiento de lignina.

La metodología para el estudio de la hidroconversión se diseñó con base en los trabajos previamente revisados en el capítulo 2, sección 2. Como se muestra en la figura 7, el reactor utilizado es un reactor Parr con capacidad de 100 ml. El diseño experimental se muestra en la figura 9.



Figura 9. Sistema de reacción para el hidroprocesamiento de lignina de pino de Ocote mexicano.

El hidroprocesamiento se realizó con la lignina previamente extraída del *Pinus montezumae* Lamb., agregando al reactor 0.3 g de catalizador (CoMo/ γ -Al₂O₃), junto con 3 g de lignina para tener una relación $\frac{3 \text{ g lignina}}{0.3 \text{ g catalizador}}$ y 25 g de tetralina, la cual tuvo una función de donador de H₂ y favorecer la dispersión de los sólidos en la reacción. El sistema de reacciones se llevó a cabo como se muestra en la siguiente tabla 4, conservando la carga de alimentación y la agitación (1200 rpm) para todas las reacciones.

Tabla 4. Sistema de reacción para la lignina de *Pinus montezumae* Lamb.

Reacción	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	380	2
2	380	3
3	380	4
4	400	1
5	400	2
6	400	3

7	400	2
8	400	4
9	420	1
10	420	2
11	420	3
12	420	4

Al término de la reacción se realizó la separación de la fase líquida mediante filtración (filtro Whatman grado 1), y se cuantifico mediante una balanza (Sartorius CP324S). posteriormente se almaceno para su caracterización.

Capítulo 4. Resultados.

4.1 Extracción de lignina

La extracción de lignina se realizó degradando las moléculas de lignina disolviéndolas en la solución y recuperándolas mediante acidificación. Durante el proceso de digestión se llevan a cabo una serie de reacciones donde se rompen los enlaces entre carbohidratos y lignina, principalmente a través de los enlaces α y β -aril éter (CO) en las unidades fenólicas y no fenólicas, generando fragmentos con grupos fenólicos que son solubles en el medio alcalino (Azadi et al., 2013; Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

4.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

4.1.1.1 FTIR de aserrín.

Las bandas observadas en el espectro FT-IR que se muestran en la figura 10 se asignaron en función de los resultados del análisis FT-IR informados previamente (Boschetti et al., 2019; Harrington et al., 1964; Hergert, 1960; Horikawa et al., 2019; Moosavinejad et al., 2019). Y se resumen en la tabla 5

La señal de absorbancia en 3340 cm^{-1} puede explicarse por la vibración de estiramiento O-H, las bandas en 2920 y 2850 cm^{-1} indican vibración de estiramiento C-H en metilo y metileno, la señal de absorbancia en 1730 cm^{-1} corresponde a hemicelulosa (C=O estiramiento en grupos acetilo y ácido carboxílico), las señales en 1595 cm^{-1} indican lignina (vibración esquelética aromática) y hemicelulosa (estiramiento COO), la señal en 1510 cm^{-1} indican lignina (vibración esquelética aromática), la señal en 1450 cm^{-1} corresponden a celulosa y hemicelulosa (O-H en plano de flexión), la señal en 1422 cm^{-1} corresponde a

celulosa y hemicelulosa (O-H en plano de flexión) y lignina (C-H de flexión en CH₃), la señal en 1365 cm⁻¹ indica celulosa y hemicelulosa (flexión C-H), la señal en 1315 cm⁻¹ corresponde a celulosa y hemicelulosa (flexión O-H en plano), la señal de 1265 cm⁻¹ corresponden a lignina (estiramiento C-O), la señal en 1160 cm⁻¹ indica celulosa y hemicelulosa (C₁-O-C₄ simétrica u O-H en plano de flexión), las señales en 1100 y 1105 cm⁻¹ corresponden a celulosa y hemicelulosa (C₂-O₂H estirada), la señal en 1055 cm⁻¹ corresponde a celulosa y hemicelulosa (estiramiento C₃-O₃H), la señales en 1.030 y 1025 cm⁻¹ indican celulosa (estiramiento C₆-O₆H dominante) y lignina (estiramiento C-O), las señales en 895 y 890 cm⁻¹ corresponden a celulosa y hemicelulosa (estiramiento anomérico vibración en el enlace β-glucosídico), el pico a 860 cm⁻¹ indica lignina (C-H fuera del plano de flexión), la señal en 816 cm⁻¹ corresponde a lignina (C-H fuera del plano de flexión), las señales en 810 y 800 cm⁻¹ indica hemicelulosa (en el anillo de fase que se estira de los residuos de manosilo).

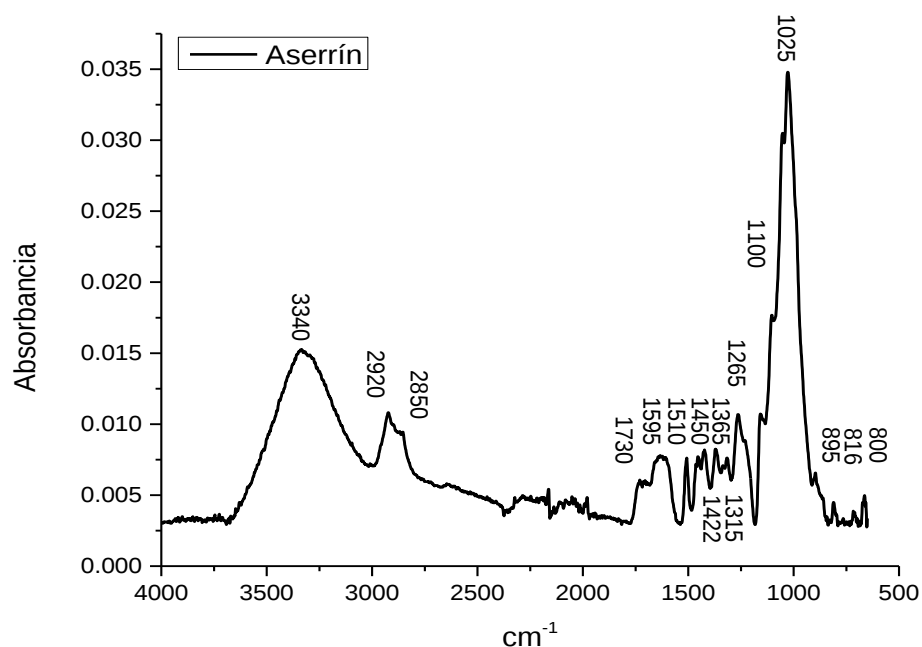


Figura 10 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de aserrín de pino ocote mexicano.

Tabla 5. Identificación de bandas notables en el espectro FTIR para aserrín de madera de pino de Ocote mexicano

Absorbancia (cm ⁻¹)	Grupos característicos
3340	Estiramiento O-H
2920 - 2850	Vibración de estiramiento C-H en metilo y metileno
1730	Estiramiento C=O en grupo acetilo y ácido carboxílico.
1595 - 1510	Vibración esquelética aromática y estiramiento COO-
1450 - 1422	O-H en flexión plana y C-H flexión en CH ₃
1365	C-H
1315	O-H en plano de flexión
1264 - 1265	Estiramiento en C-O
1160	C ₁ -O-C ₄ simétrico y O-H en plano de flexión
1100 - 1105	Estiramiento C ₃ -O ₃ H
1055	Estiramiento C ₃ -O ₃ H
1030 – 1025	Estiramiento dominante C ₆ -O ₆ H y estiramiento C-O
895 – 890	Vibración nanométrica en el enlace β-glicosídico
816	C-H fuera del plano de flexión
810 – 800	Estiramiento del anillo en fase de residuos de manosilos

4.1.1.2 FT-IR de lignina de aserrín.

Para alcanzar la cantidad requerida de lignina de serrín (*Pinus montezumae* Lamb.) se llevaron a cabo 43 extracciones con cantidades de lignina que iban desde los 0.5 a los 6 g. esto por la naturaleza misma de la materia prima, a continuación, se presenta el análisis a una muestra representativa de todas las extracciones realizadas, esto debido a que todas mostraban las bandas características presentadas.

Las bandas del espectro FT-IR que se muestra en la figura 11 se asignaron de acuerdo con trabajos publicados anteriormente (Rodrigues et al., 2002; Shi et al., 2019; Zhao et al., 2017) y se presenta el resumen en la tabla 6.

La señal de absorbancia en 3339 cm^{-1} se debió a la vibración de estiramiento O-H. Las bandas en 2927 y 2855 cm^{-1} indican vibración de estiramiento C-H en metilo y metileno. Las señales en 1700 , 1694 y 1600 cm^{-1} corresponden a la existencia de C=O conjugado al anillo aromático. Las señales en 1510 y 1512 cm^{-1} se atribuyeron a vibraciones esqueléticas aromáticas C=C. La señal en 1450 cm^{-1} se atribuyó a la vibración de metoxilo C-H y al estiramiento C-C en el esqueleto aromático. La señal en 1428 cm^{-1} corresponde a vibraciones del esqueleto aromático combinadas con deformaciones C-H. La señal en 1360 cm^{-1} se atribuye al -OH fenólico no eterificado. Las bandas en 1248 cm^{-1} (siringilo) y 1211 cm^{-1} (guaiaicilo) indican la presencia de siringilo y guaiaicilo en la estructura de la lignina. Estas tendencias también se han observado en diferentes estudios sobre la extracción de lignina de la madera blanda. Los picos de absorción a 1148 , 1079 , 1029 y 855 cm^{-1} representaron deformaciones de aromáticos C-H, C-O, así como unidades típicas de lignina como siringilo y guaiaicilo (Shi et al., 2019).

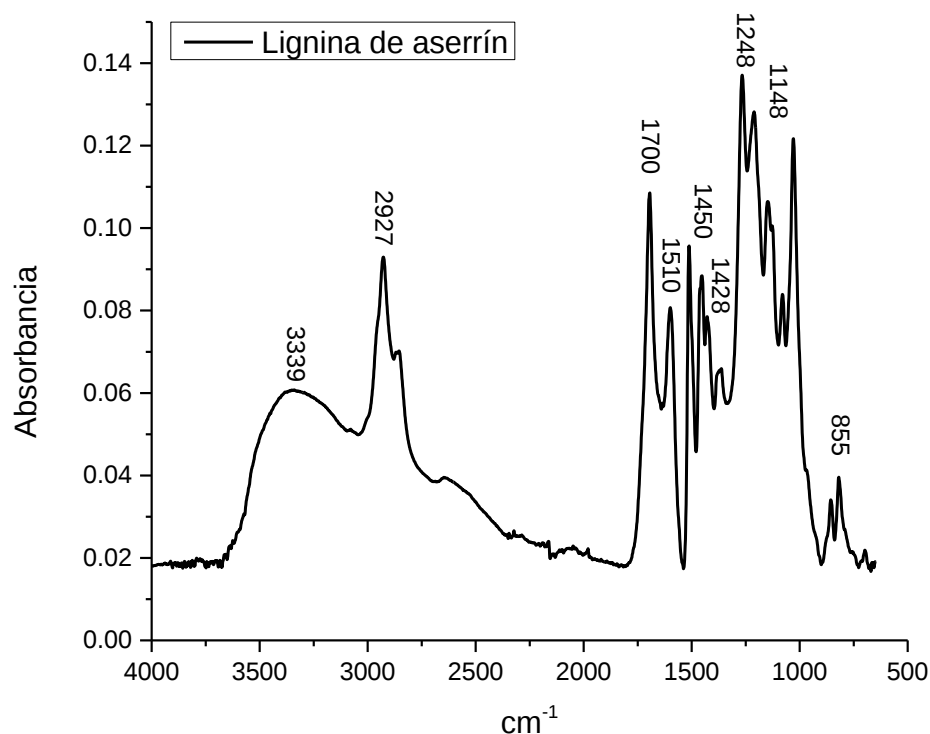


Figura 11. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de lignina de aserrín de pino de Ocote mexicano.

Tabla 6. Identificación de bandas en el espectro FT-IR para lignina de aserrín

Absorbancia (cm ⁻¹)	Grupos característicos
3339	Vibración de estiramiento O-H
2927 - 2855	Vibración de estiramiento C-H en metilo y metileno.
1700 – 1600	C=O anillo aromático
1510 – 1512	Vibraciones esqueléticas aromáticas C=C
1450	Metoxilo C-H y estiramiento C-C en el esqueleto aromático.
1428	Vibraciones del esqueleto aromático combinadas con deformaciones C-H.

1248 – 1211	Estructura química de siringilo y guaiacilo en la lignina
1148 – 855	Aromáticos C-H, C-O, así como unidades típicas de lignina como siringilo y guaiacilo.

4.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este análisis determina la estabilidad térmica y descomposición de polímeros orgánicos, revelando el porcentaje de pérdida de peso de los materiales con respecto a la temperatura a la que se degrada térmicamente cada componente. La biomasa (*Pinus montezumae* Lamb.) y la lignina extraída fueron sometidos a este estudio para determinar su degradación térmica.

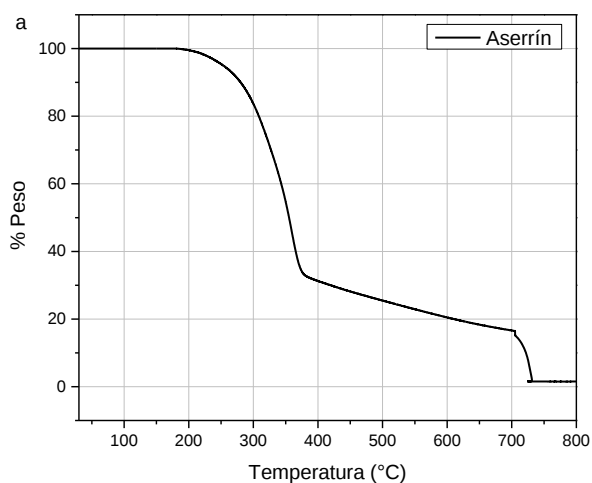
4.1.2.1 Análisis Termogravimétrico del aserrín

En la figura 12 se presenta el termograma del aserrín. En general, la biomasa lignocelulósica presenta tres etapas de descomposición (Dhyani & Bhaskar, 2018). En la primera etapa, que ocurre en un rango de temperatura entre 110 °C y 230 °C, los compuestos ligeros se descomponen, mientras que, en la segunda etapa, las estructuras poliméricas se descomponen, lo que ocurre a temperaturas de 230 °C a 380 °C. La tercera etapa ocurre a temperaturas de hasta 800°C y se caracteriza por la descomposición de los compuestos orgánicos más pesados. La figura 12a muestra la desvolatilización del aserrín el cual va desde 200 °C a 730 °C, esto debido a la degradación térmica de la lignina ya que contiene compuestos con una amplia estabilidad térmica (Park et al., 2018). La pérdida de peso de los compuestos más pesados se observó hasta 800 °C. Los contenidos de materia volátil, carbono fijo y cenizas fueron 74,71, 23,88 y 1,39% en peso para el aserrín, como se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. Análisis proximal de aserrín de pino de Ocote mexicano. (en base seca)

Muestra	Materia volátil (%w)	Carbón fijo (%w)	Cenizas (%w)
Aserrín	74.71	23.88	1.39

La figura 12b muestra la curva DTG para aserrín. Donde se puede observar que la volatilización fue más pronunciada entre 200°C y 400°C, lo que se atribuye a la degradación de los polisacáridos (hemicelulosa y celulosa) que se encuentran en la biomasa (Azadi et al., 2013), donde se produce la liberación de unidades fenólicas y la degradación de compuestos aromáticos, según lo reportado por Kawamoto et al. (Kawamoto, 2017).



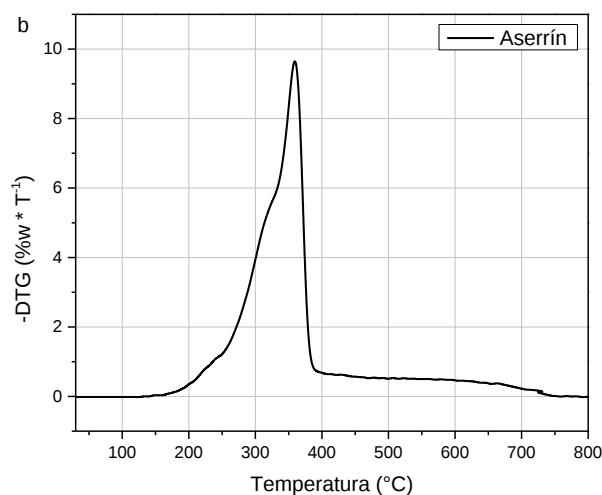


Figura 12. Perfil termogravimétrico de biomasa de aserrín de pino ocote mexicano en base seca; a) Curva TGA y b) Curva DTG.

4.1.2.2 Análisis Termogravimétrico de lignina de aserrín

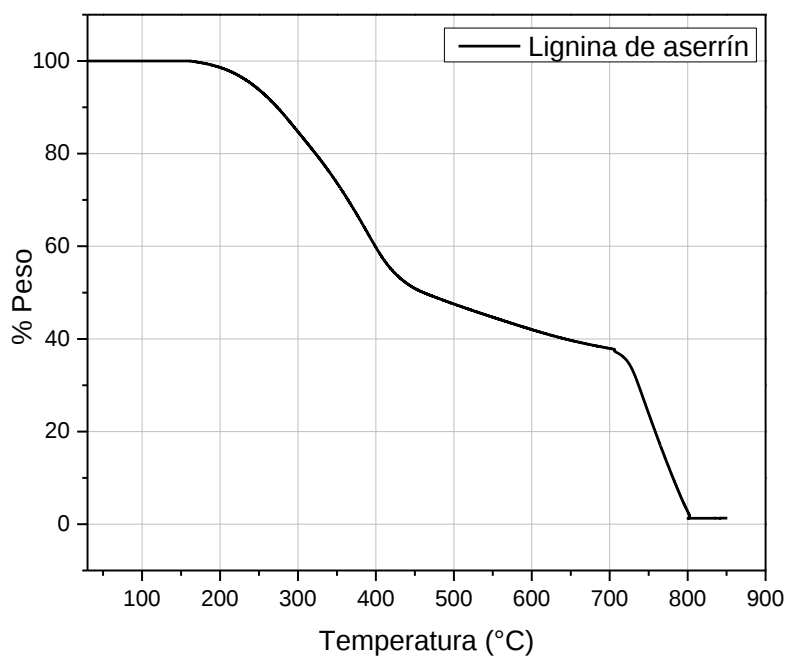
La lignina se sometió a pruebas de estabilidad térmica para identificar la pérdida de peso, así como la tasa correspondiente de pérdida de peso. La lignina tiene una estructura molecular compleja, compuesta principalmente por anillos aromáticos ramificados unidos por oxígeno, con un amplio rango de temperaturas de degradación (Yang et al., 2007).

La figura 13a muestra la degradación de la lignina extraída del aserrín. En primer lugar, se observó la degradación de la materia volátil después de 100 °C, ocurriendo en dos etapas, una para los carbohidratos y otra para la materia volátil. La materia volátil degradada se atribuye a que el aserrín contiene grandes cantidades de polisacáridos (Azadi et al., 2013; Ei-Saied et al., 1993). Por lo tanto, los contenidos de materia volátil total, carbono fijo y cenizas fueron 52,74, 45,94 y 1,59% en peso para el aserrín, como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Análisis proximal de lignina de aserrín de la biomasa de pino de Ocote mexicano.
(en base seca)

Muestra	Materia volátil (%w)	Carbón fijo (%w)	Cenizas (%w)
Lignina de aserrín	52.74	45.94	1.59

De acuerdo con la figura 13b, se observó DTGmax a 400 °C, esto puede explicarse por los diferentes compuestos unidos C-C, como se muestra en la literatura. Aquí, la degradación de los fenoles monoméricos se produjo a temperaturas superiores a 500 °C y se observó la descomposición de compuestos aromáticos (Glasser & Jain, 1993; Sun et al., 2000). La muestra se descompuso completamente a 800 °C de debido a la estabilidad térmica que le brindan los compuestos aromáticos que contiene.



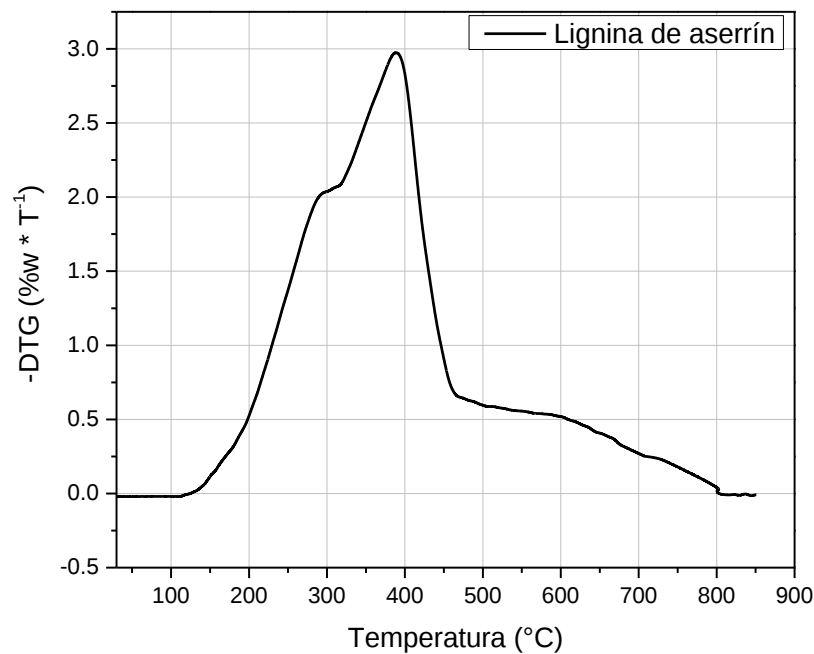


Figura 13. Perfil termogravimétrico de la lignina aserrín de pino Ocote mexicano en base seca; a) Curva TGA y b) Curva DTG.

4.1.3 Poder Calorífico Superior (HHV).

El poder calorífico superior representa la energía específica generada durante la combustión total a volumen constante de las muestras de biomasa y las ligninas extraídas, las cuales se queman en una bomba calorimétrica, obteniéndose diferentes productos de combustión como dióxido de azufre, dióxido de carbono, nitrógeno y oxígeno (DD CEN/TS 14918, 2005). El contenido de humedad modifica la cantidad de energía recuperada de la biomasa que puede producirse mediante la producción de agua a partir del contenido de hidrógeno de la madera. Según Telmo y Lousada (Telmo & Lousada, 2011). La lignina extraída de la biomasa (*Pinus montezumae* Lamb.) tiene un alto HHV debido al contenido de polisacáridos que contiene, ya que esto disminuye el contenido de oxígeno (Demirbas, 2017). En la tabla 9 se muestran los resultados de la determinación de los valores de HHV realizada sobre la biomasa y la

muestra de lignina extraída, los cuales se comparan con los reportados para algunas ligninas extraídas.

Tabla 9. Poder calorífico superior de la muestra de biomasa (*Pinus montezumae* Lamb.) y de diferentes ligninas.

Muestra	HHV (MJ kg ⁻¹)	Ref.
Aserrín (<i>Pinus montezumae</i> Lamb.)	18.17	Este trabajo
Lignina alcali de Sigma-Aldrich	20.60	Este trabajo
Lignina de madera blanda (Residuo)	23.50	(DD CEN/TS 14918, 2005)
Lignina Kraft (Indulin AT)	25.00	(Demirbas, 2017)
Lignina de corteza (<i>Pinus montezumae</i> Lamb.)	23.61	Este trabajo
Lignina de aserrín (<i>Pinus montezumae</i> Lamb.)	28.75	Este trabajo

4.1.4 Análisis elemental

En la tabla 10 se muestra el análisis elemental de la biomasa utilizada en este trabajo. El análisis elemental de la lignina extraída mostró una baja cantidad de azufre. La comparación con la lignina de Sigma-Aldrich indicó una gran eficiencia de purificación debido al bajo contenido de oxígeno el cual se atribuye al contenido de polisacáridos (Hu et al., 2013).

Tabla 10. Análisis elemental de biomasa y muestras de lignina.

Muestra	Carbón (%w)	Oxígeno (%w)	Hidrógeno (%w)	Nitrógeno (%w)	Azufre (%w)
Aserrín	34.12	61.48	4.32	0.05	-
Lignina de aserrín	46.18	46.44	6.61	0.18	0.57
Lignina Sigma-Aldrich	34.61	60.55	3.38	0.08	1.35

4.2 Hidrotratamiento de lignina

El objetivo de este estudio fue el del obtener biocombustible liquido a partir de lignina previamente extraída de biomasa de pino de Ocote mexicano (*Pinus montezumae* Lamb.) proveniente del estado de Michoacán México. Basándose en la extracción Kraft el cual ya se explicó con anterioridad, para la obtención de la lignina y su posterior hidroprocesamiento en un reactor batch de 100 mL.

La lignina utilizada en el presente trabajo se obtuvo de la extracción Kraft de madera residual de pino (*Pinus montezumae* Lamb.), esta lignina se utilizó como materia prima en el reactor batch para estudios cinéticos de HDT. Como ya se describió anteriormente el catalizador es de cobalto y molibdeno sobre una base de alúmina fue el que se utilizó para las pruebas.

La ruta sugerida para la formación de productos a partir del HDT de la lignina (componente principal) en presencia del catalizador se muestra en la figura 14.

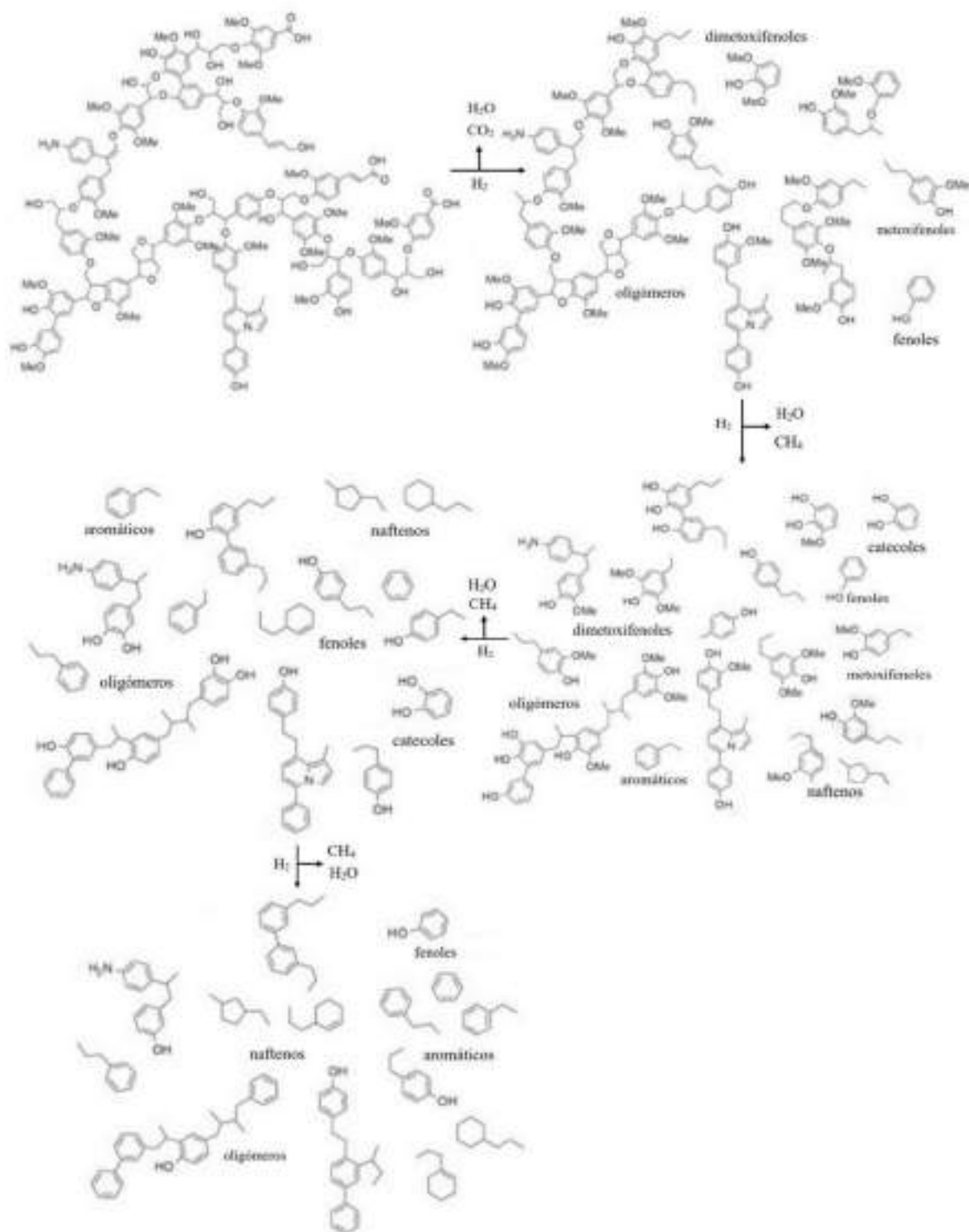


Figura 14. Ilustración del esquema de reacción general durante la hidroconversión catalítica de lignina sobre CoMoS/Al₂O₃.

4.2.1 Destilación simulada (SimDis).

Los productos del hidrotratamiento de la lignina y la tetralina se caracterizaron mediante la distribución de sus puntos de ebullición con el objetivo de identificar los distintos componentes que se encuentran distribuidos en los productos y de esta manera con el uso del simulador de procesos Aspen Hysys tratar los datos obtenidos.

En la figura 15. se observan las distintas curvas de distribución para cada experimento realizado como se muestra en el resumen de la tabla 4, se puede apreciar la curva gris correspondiente a la tetralina, la cual tiene una tendencia plana, esto debido a que es un compuesto puro el cual se utiliza en el proceso de hidrotratamiento como donador de H_2 y para facilitar la dispersión de los sólidos en la reacción. En cuanto a las curvas HDT 1-S-A. se observan características de destilación similares con etapas de recuperación inferiores al 20%, estas fracciones corresponderían a trazas de benceno, tolueno, xileno, alcohol coniferilico, cresol y guaiacol, posterior al 60% de recuperación se encuentra una segunda etapa de productos los cuales estarían asociados a trazas de catecol, vanilina, alcohol p -cumarilico y alcohol sinapilico todos estos productos son asociados con el hidroprocesamiento de lignina como lo reportan diversos autores (Guadix-Montero & Sankar, 2018b; Jing et al., 2020b; Pu et al., 2019; Rutten et al., 2017; Saidi et al., 2014; Saidi & Baharan, 2020).

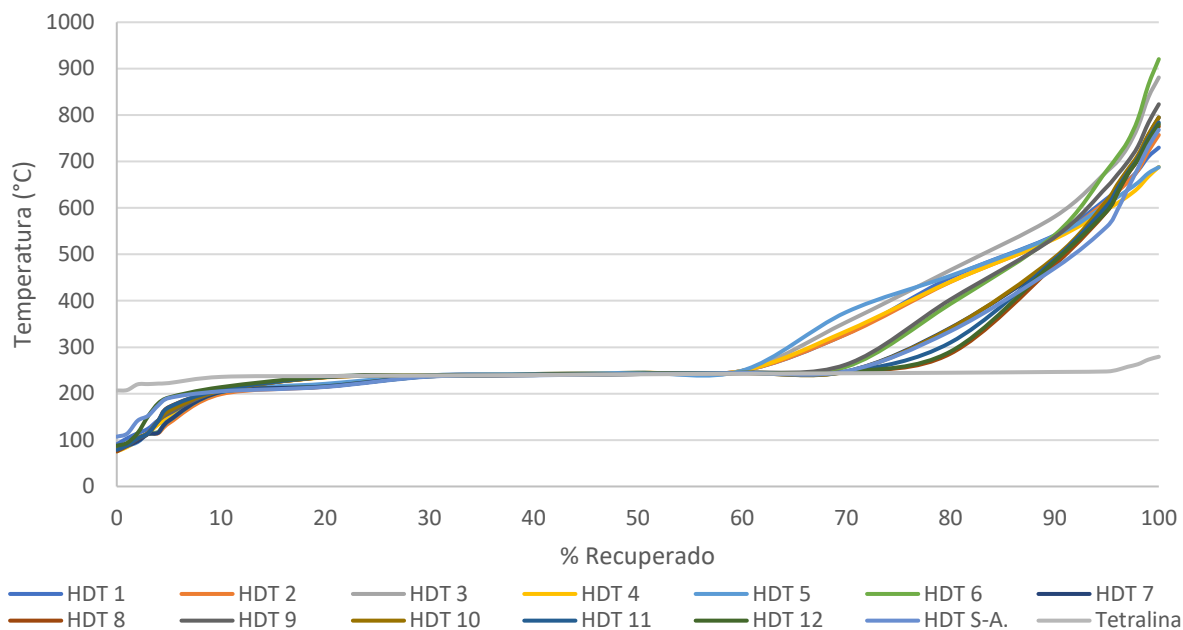


Figura 15. Curvas de distribución de puntos de ebullición para los productos de hidrotratamiento de lignina.

Mediante el simulador de procesos se obtuvieron los valores de la destilación en %peso con el método *ASTM* D2887 con su respectiva fracción de acuerdo con su intervalo de temperatura como se muestra en la tabla 10 (Mederos-Nieto et al., 2021)

Tabla 10. Distribución de puntos de ebullición.

Fracción	Número de carbonos	Intervalo de ebullición
Gasolina	$C_5 - C_8$	36 – 150 °C
Queroseno	$C_9 - C_{13}$	150 – 250 °C
Diésel	$C_{14} - C_{20}$	250 – 352 °C
Residuos	$> C_{20}$	352 – PFE. °C

Al realizar el tratamiento de los datos en el simulador con la distribución de temperatura que se muestra en la tabla 10 se obtuvieron las fracciones que se muestran en la figura 16, encontrando una mayor producción de la fracción de Queroseno, seguido de la fracción Diesel y por último la fracción de Gasolina.

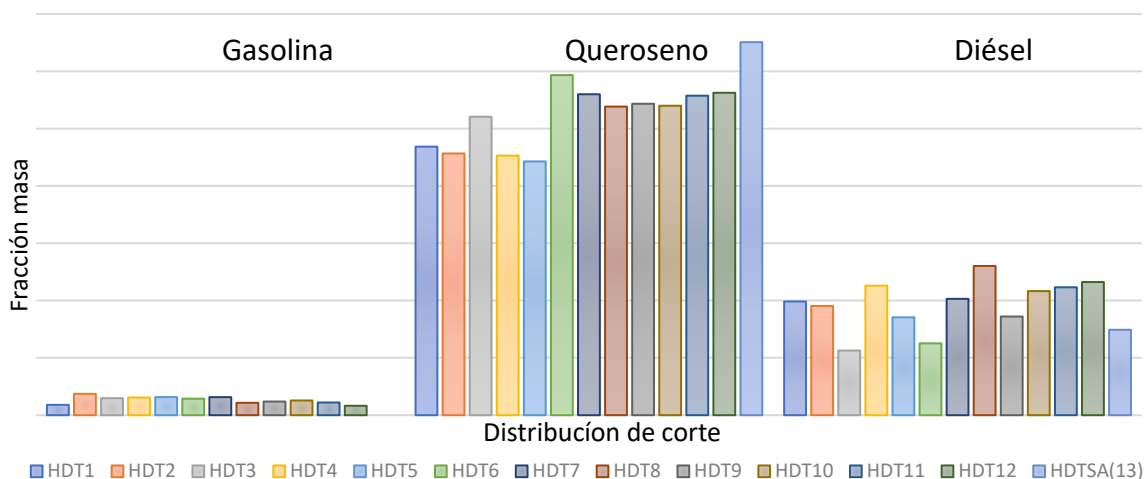


Figura 16. Distribución de fracciones de los productos de hidrotratamiento de lignina.

4.2.2 Estimación de parámetros cinéticos

De acuerdo con el libro de Fogler (H. Scott Fogler, 2008), una ecuación es una expresión matemática que trata de describir la rapidez de una reacción como resultado de consideraciones teóricas y datos experimentales.

Con los valores de obtenidos con el simulador (ver tabla 11) para cada distribución de temperatura (tabla 10) se realizaron las estimaciones de parámetros cinéticos, estas estimaciones se efectuaron para diversos mecanismos de reacción siendo el que se muestra en la figura 17 el seleccionado.

Tabla 11. Concentraciones de las fracciones de hidrocarburos producidos a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

380 °C				400 °C				420 °C			
Tiempo (h)	Gasolina	Queroseno	Diésel	Tiempo (h)	Gasolina	Queroseno	Diésel	Tiempo (h)	Gasolina	Queroseno	Diésel
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0.016	0.3	0.050	1	0.021	0.3	0.05	1	0.028	0.452	0.06
2	0.022	0.47	0.078	2	0.031	0.45	0.092	2	0.029	0.521	0.112
3	0.025	0.539	0.104	3	0.031	0.513	0.123	3	0.037	0.457	0.19
4	0.029	0.492	0.172	4	0.031	0.492	0.17	4	0.038	0.468	0.198

Los valores se presentan en fracción peso.

Según la configuración de la figura 17, se analizaron cinco grupos principales de reacción en el proceso de hidrotratamiento de lignina (carga): Carga-Gasolina (k_1), Carga-Queroseno (k_2), Carga-Diésel (k_3), Diésel-Queroseno (k_4) y Queroseno-Gasolina (k_5). Estas reacciones se simularon utilizando el modelo por “lumps” como se muestra a continuación.

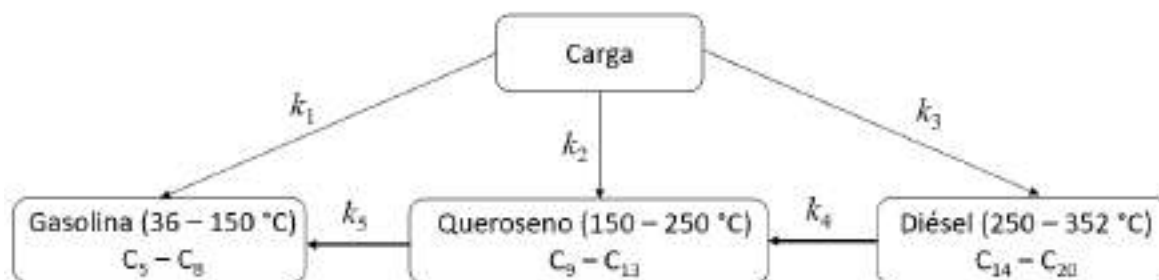


Figura 17. Esquema de reacción del modelo cinético por lumps para el HDT de lignina.

Es importante mencionar que debido a la configuración del sistema de reacción no fue posible estimar las fracciones de gases ligeros debido a que no se cuenta con un GC en línea ni porta muestras de gases para análisis fuera de configuración.

Los balances de masa para el sistema de reacción de hidrotratamiento de lignina según el esquema presentado en la figura 17, se representan con ecuaciones diferenciales ordinarias las cuales son:

$$\frac{dY_{carga}}{dt} = k_0 Y_{carga} = -(k_1 + k_2 + k_3) Y_{carga} \quad (1)$$

$$\frac{dY_{gasolina}}{dt} = k_1 Y_{carga} + k_5 Y_{queroseno} \quad (2)$$

$$\frac{dY_{queroseno}}{dt} = k_2 Y_{carga} + k_4 Y_{diesel} - k_5 Y_{queroseno} \quad (3)$$

$$\frac{dY_{diesel}}{dt} = k_3 Y_{carga} - k_4 Y_{diesel} \quad (4)$$

Con las siguientes condiciones iniciales ($t = 0$)

$$Y_{carga} = 1 \quad (5)$$

$$Y_{gasolina} = Y_{queroseno} = Y_{diesel} = 0 \quad (6)$$

El sistema de ecuaciones presentado anteriormente se determinó utilizando el método de algoritmo de optimización de Levenberg-Marquardt minimizando la función objetivo con la suma de errores cuadrados donde dichos errores son la diferencia entre los valores experimentales y calculados, como se muestra en la ecuación siguiente.

$$F = \sum_{k=1}^{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{lump}} (Y_{i,exp} - Y_{i,calc.})^2_k \quad (7)$$

Donde

$$\sum_{i=1}^{N_{lump}} Y_{i,calc.} = 1 \quad (8)$$

De acuerdo con la ecuación de Arrhnius (9) se puede conocer el valor de la energía de activación, así como el factor de frecuencia.

$$k = A \exp^{(-E_a/RT)} \quad (9)$$

Al linealizar la ecuación tenemos:

$$\ln(k) = \ln(A) - \left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

Donde:

A = factor de frecuencia (min^{-1})

Ea = Energía de activación (J mol^{-1})

R = Contante de Boltzmann [$8.314 \text{ J (mol K)}^{-1}$]

La función y los parámetros cinéticos de primer orden para las reacciones a diferentes temperaturas se resolvieron mediante el software Matlab obtenido lo resultados presentados en la tabla 12.

Tabla 12. Parámetros cinéticos y termodinámicos para el hidrotratamiento de lignina.

Reacción	Ruta de reacción	k_i (h ⁻¹)			A_i (h ⁻¹)	E_{a_i} (KJ mole ⁻¹)
		380 °C	400 °C	420 °C		
0	Carga-Total	0.3747	0.3772	0.4723	96.40	30.50
1	Carga-Gasolina	0.0149	0.0188	0.0234	38.66	42.69
2	Carga-Queroseno	0.2813	0.2895	0.3598	18.69	22.97
3	Carga-Diésel	0.0662	0.0780	0.1193	1020.73	55.12
4	Diésel-Queroseno	0.0130	0.0198	0.0309	37813.90	80.83
5	Queroseno-Gasolina	0.0143	0.0191	0.0417	1355032.50	100.20

Valores estimados mediante optimización de datos experimentales con Matlab.

Estas constantes de velocidad de reacción indican directamente la reactividad de los compuestos que reaccionan durante el proceso de hidrotratamiento de lignina. Las constantes de velocidad de la reacción directa Carga-Queroseno (k_2) son las que tienen el valor mayor con respecto a las otras constantes de velocidad de reacción (k_1 , k_3 , k_4 y k_5), lo que implica que el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ favoreció la hidrogenación de la carga a la fracción de queroseno (C₉-C₁₃) más que la hidrogenación en la fracción directa de gasolina y diésel.

La energía de activación para la reacción directa Carga-Gasolina es mayor con respecto a las reacciones directas Carga-Queroseno y Carga-Diésel lo que indica que esta reacción de conversión es menos reactiva porque necesita una cantidad mayor de energía para llevarse a cabo, esto mismo se puede apreciar en la reacción secundaria Queroseno-Gasolina ya que la energía de activación es superior a la reacción secundaria Diésel-Queroseno por lo que su reactividad es menor.

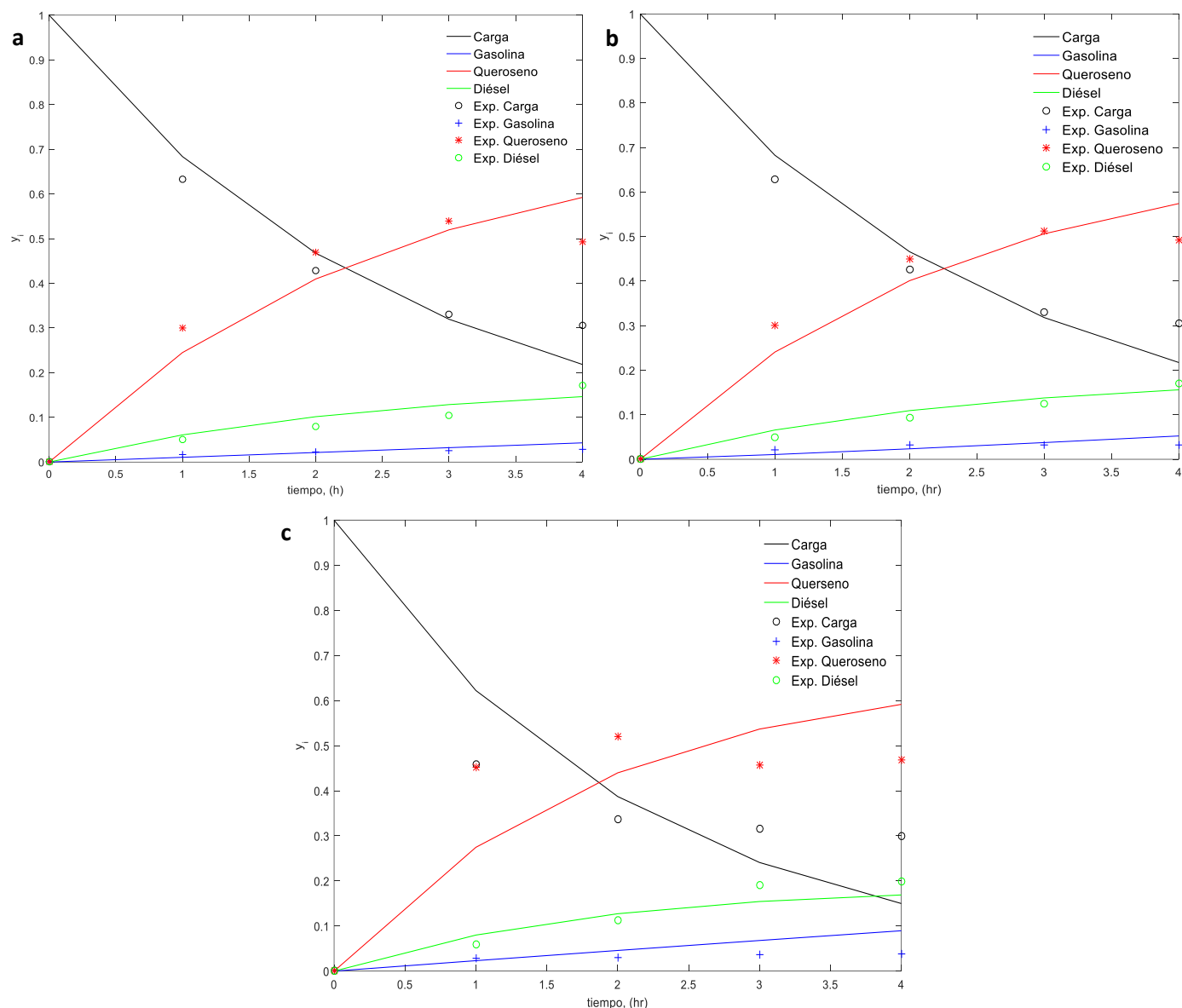


Figura 18. Perfiles de concentración de los componentes de la reacción de hidrotratamiento de lignina. Condiciones de funcionamiento: a) 380 °C, b) 400 °C y c) 420 °C. Datos experimentales (puntos) y distribución simulada de productos (líneas).

La figura 18 muestra los perfiles de concentración experimental y los resultados obtenidos de los componentes obtenidos en la fase líquida del hidrotratamiento de lignina en función del tiempo y temperatura de reacción. En la figura 18 se muestran los experimentos realizados en el reactor discontinuo en condiciones isotérmicas, también se pueden observar las

fracciones de queroseno las cuales son mayores que las fracciones de gasolina y diésel, esta característica aumenta con la temperatura como se observa en la figura 18b. la concentración de la carga disminuye con respecto del tiempo de reacción, sin embargo el modelo predice que en las reacciones a mayor temperatura (420 °C) hay un aumento en la reacción de la carga generando un aumento en la producción en la fracción de gasolina debido a que hay una mayor contribución de las reacciones secundarias como se puede ver en sistema planteado en la figura 17.

Contrastando los resultados obtenidos por el simulador (figura 17) y los parámetros cinéticos de la tabla 12, podemos observar que la reacción directa Carga-Queroseno es la vía principal, debido a que tiene las constantes de velocidad más altas (k_2) en comparación con la reacción directa Carga-Gasolina que tiene las constantes de velocidad de reacción más bajas (k_1).

La conversión de la carga y el rendimiento de los productos del hidrotratamiento de lignina se pueden observar en la tabla 13 y se calcularon en función de los datos de los puntos de ebullición de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Hari & Yaakob, 2015):

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{(\text{Masa de carga})_{\text{inicial}} - (\text{Masa de carga})_{\text{final}}}{(\text{Masa de carga})_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (11)$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{[\text{Masa de la fracción de productos } (C_x - C_y)]}{(\text{Masa de carga})_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (12)$$

Tabla 13. Resultados de conversión y fracciones de producto del hidrotratamiento de lignina.

No. de experimento	Conversión (%)	Rendimiento (%)		
		Gasolina	Queroseno	Diésel
1	36.6	1.6	30	5
2	57	2.2	47	7.8
3	66.8	2.5	53.9	10.4
4	69.3	2.9	49.2	17.2
5	56	21	30	5
6	57.3	3.1	45	9.2
7	66.9	3.1	51.3	12.5
8	69.3	3.1	49.2	17
9	54	2.8	45.2	6
10	66.2	2.9	52.1	11.2
11	68.4	3.7	45.7	19
12	70.4	3.8	46.8	19.8

En la tabla 13 se muestran los resultados que se obtuvieron para cada experimento del hidrotratamiento de lignina. Como se puede observar la conversión máxima se alcanza con las condiciones más severas (experimento 12 @ 4h y 420 °C), mientras que los mayores rendimientos se alcanzan para la fracción de queroseno (C₉-C₁₃), por lo que el catalizador a tiene mayor selectividad hacia esta fracción, sin embargo, a temperaturas altas (>420 °C) se aumenta el rendimiento de la fracción de diésel (C₁₄-C₂₀) y la fracción de gasolina (C₅-C₈) por la contribución de las reacciones secundarias.

4.3 Poder calorífico superior de los productos del hidrotratamiento de lignina.

En la tabla 14 se muestran los resultados del poder calorífico de los productos del hidrotratamiento de lignina, se puede observar que con las condiciones más severas se llevó a cabo una ruptura mayor en los enlaces -O- que se encuentran en la lignina favoreciendo la producción de compuestos aromáticos libres de oxígeno (Hidajat et al., 2018b) y aumentando el valor del poder calorífico con respecto a la muestra con las condiciones mas suaves.

Tabla 14. Poder calorífico superior de los productos de hidrotratamiento de lignina.

Muestra	HHV (MJ Kg ⁻¹)
HDT 1	38.575
HDT 2	41.562
HDT 3	42.144
HDT 4	42.149
HDT 5	42.934
HDT 6	43.083
HDT 7	43.842
HDT 8	45.085
HDT 9	44.664
HDT 10	44.751
HDT 11	45.189
HDT 12	45.419

En términos generales, el objetivo del hidrotratamiento de lignina es mejorar la calidad de la lignina como fuente de energía renovable o productos químicos valiosos al modificar su estructura molecular. Los productos resultantes pueden tener un poder calorífico superior en comparación con la lignina original, lo que los hace más adecuados como combustibles o para otras aplicaciones energético

5. Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se expone la extracción y caracterización de lignina residual del pino ocote mexicano (*Pinus montezumae* Lamb.), utilizando el proceso de extracción Kraft para posteriormente realizar un proceso de hidrotratamiento con un catalizador comercial ($\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). la caracterización de la biomasa, la lignina y los productos del hidrotratamiento se realizaron mediante los métodos analíticos: FT-IR, TGA, HHV, análisis elemental y SimDis. Las señales de FT-IR mostraron características de lignina con contenidos de -OH, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, $\text{C}=\text{C}$, C-O , C-H y compuestos aromáticos. Las propiedades térmicas de la lignina extraída se realizaron mediante pruebas termogravimétricas y calorimétricas. En el TGA se observó que la lignina extraída del aserrín tiene un bajo contenido de cenizas lo que permite concluir que podría ser utilizada en procesos termoquímicos para la producción de biocombustibles. El poder calorífico de la biomasa es de 18.17 MJ kg^{-1} debido a su alto contenido de polisacáridos, con el proceso de extracción química la lignina del aserrín obtuvo como resultados 28.75 MJ kg^{-1} y con el hidrotratamiento llegó hasta $45.419 \text{ MJ kg}^{-1}$, generando compuestos más útiles para aplicaciones energéticas como biocombustibles. Por lo que el hidrotratamiento de lignina proveniente del pino de Ocote Mexicano podría ser una prometedora opción para aumentar la matriz energética mexicana produciendo biocombustibles a partir de fuentes renovables, contribuyendo a la sostenibilidad y reduciendo la dependencia energética.

Por otro lado, esta investigación encuentra una alternativa para la industria de pulpa y papel valorizando la lignina que se encuentra en el licor negro el cual es un residuo para esa industria, dando una alternativa para aislar dicha lignina y aumentar su valor siendo utilizada dentro del mismo proceso o como un subproducto con valor agregado.

En resumen, el hidrotratamiento de lignina tiene una perspectiva buena para mejorar la utilidad de este componente de la biomasa, transformándolo en una fuente de energía renovable. Sin embargo, la optimización y la investigación son esenciales para desarrollar procesos más eficientes y económicamente redituables para implementarlos a escala industrial o agregarlos a cogeneración en una biorrefinería.

6. Recomendaciones.

Como recomendaciones podríamos decir que es importante seguir el estudio para optimizar el proceso de extracción de lignina ya que los rendimientos obtenidos no fueron los esperados.

La caracterización detallada de la biomasa, la lignina extraída y de los productos del hidrotratamiento es muy importante ya que cada biomasa tiene su particularidad y los resultados dependerán de que esta etapa se realice de la mejor manera.

Es importante tener los objetivos claros para el uso y aplicación de la lignina que se esté extrayendo ya que las variables del proceso pueden ser modificadas y de esta manera ahorrar recursos y tiempo.

Analizar la sostenibilidad y viabilidad económica del proceso es importante ya que la disponibilidad de la materia prima, el consumo energético y los costos que están asociados son importantes para considerar dentro de la factibilidad a escala comercial.

Cada proyecto de hidrotratamiento de lignina puede ser único y las aplicaciones y problemas asociados dependerán de los objetivos que se tengan y las condiciones que se presenten por lo que el estudio multidisciplinario es importante para mejores resultados.

Bibliografía

- Anwar, Z., Gulfraz, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>
- Arato, C., Kendall Pye, E., & Gjennestad, G. (2005). *The Lignol Approach to Biorefining of Woody Biomass to Produce Ethanol and Chemicals*.
- Araújo, J. D. P., Grande, C. A., & Rodrigues, A. E. (2010). Vanillin production from lignin oxidation in a batch reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(8), 1024–1032. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.01.021>
- Araya, E., Droguett, S. E., Neuburg, H. J., & Badilla-ohlbaum, R. (1986). *Catalytic Wood Liquefaction Using a Hydrogen Donor Solvent*.
- Azadi, P., Inderwildi, O. R., Farnood, R., & King, D. A. (2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 21, pp. 506–523). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>
- Boschetti, W. T. N., Carvalho, A. M. M. L., Carneiro, A. D. C. O., Santos, L. C., & Poyares, L. D. B. Q. (2019). Potential of kraft lignin as an additive in briquette production. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 34(1), 147–152. <https://doi.org/10.1515/npprj-2018-0002>
- Brebu, M., & Vasile, C. (2010). THERMAL DEGRADATION OF LIGNIN-A REVIEW. In *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY Cellulose Chem. Technol* (Vol. 44, Issue 9).
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., & Kenny, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 94, Issue 1, pp. 154–169). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>
- C. Earl Libby. (1983). *Pulp and Paper Science and Technology* (10th ed., Vol. 1). McGraw-Hill.
- Calvo-Flores, F. G. , D. J. A. , I.-G. J. and M.-M. F. J. (2015). Isolation of Lignins. In *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials* (pp. 113–144).
- Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana. (2022). *Situación Actual de la Industria Papelera en el Mundo, Retos y Tendencias*.
- Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). Lignin, structure and applications: Structure and applications: Depolymerization methods for obtaining aromatic derivatives of industrial interest lignin. In *Av. cien. ing* (Vol. 4, Issue 4). Chávez-Sifontes & Domine. http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/15
- CIMV. (2023, October 17). *L'énergie du futur La Bioénergie*.
- CONAFOR. (2018, June 20). *Lidera México en producción y consumo de madera de pino en América Latina y El Caribe*. <https://www.gob.mx/conafor/prensa/lidera-mexico-en-produccion-y-consumo-de-madera-de-pino-en-america-latina-y-el-caribe?idiom=es-mx>

- Connors, W. J., Johanson, L. N., Sarkanen, K. V., & Winslow, P. (1980). Thermal Degradation of Kraft Lignin in Tetralin. In *Holzforschung* (Vol. 29).
- DD CEN/TS 14918. (2005). *Solid Biofuels-Method for the determination of calorific value*. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/10264e9d-031e-4b7a-a2d8->
- Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14–34. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>
- Demirbas, A. (2017). Higher heating values of lignin types from wood and non-wood lignocellulosic biomasses. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 39(6), 592–598. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1248798>
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695–716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- Ei-Saied, H., Abd-Alla, &, & Nada, M. A. (1993). The thermal behaviour of lignins from wasted black pulping liquors. In *Polymer Degradation and Stability* (Vol. 40).
- Evstigneev, E. I. (2011). Factors affecting lignin solubility. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84(6), 1040–1045. <https://doi.org/10.1134/S1070427211060243>
- Glasser, W. G., & Jain, R. K. (1993). *Lignin Derivatives I. Alkanoates* (Vol. 47).
- Guadix-Montero, S., & Sankar, M. (2018a). Review on Catalytic Cleavage of C–C Inter-unit Linkages in Lignin Model Compounds: Towards Lignin Depolymerisation. *Topics in Catalysis*, 61(3–4), 183–198. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0909-2>
- Guadix-Montero, S., & Sankar, M. (2018b). Review on Catalytic Cleavage of C–C Inter-unit Linkages in Lignin Model Compounds: Towards Lignin Depolymerisation. *Topics in Catalysis*, 61(3–4), 183–198. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0909-2>
- Guerra-De la Cruz, V., Islas-Gutiérrez, F., Flores-Ayala, E., Acosta-Mireles, M., Buendía-Rodríguez, E., Carrillo-Anzures, F., Tamarit-Urías, J. C., & Pineda-Ojeda, T. (2019). Local height-diameter models for *Pinus montezumae* Lamb. And *Pinus teocote* Schiede ex Schltdl. And Nanacamilpa, Tlaxcala. *Revista Mexicana de Ciencias Forestales*, 10(51), 133–156. <https://doi.org/10.29298/rmcf.v10i51.407>
- H. Scott Fogler. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (Cuarta edición).
- Han, Y., Pires, A. P. P., & Garcia-Perez, M. (2020). Co-hydrotreatment of the Bio-oil Lignin-Rich Fraction and Vegetable Oil. *Energy and Fuels*, 34(1), 516–529. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03344>
- Hari, T. K., & Yaakob, Z. (2015). Production of diesel fuel by the hydrotreatment of jatropha oil derived fatty acid methyl esters over γ -Al₂O₃ and SiO₂ supported NiCo bimetallic catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 116(1), 131–145. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0874-8>

- Harrington, J., Higgins, H. G., Michell Holzforschung, A. J., J Harrington, B. K., & Michell, A. J. (1964). Influence of Gamma Radiation on Wood Observation of the Morphological Structure by Means of Electronic Microscopy. In *Vysokomolek. Sojed. i, Nr* (Vol. 113, Issue 1).
- Hergert, H. L. (1960). *Infrared Spectra of Lignin and Related Compounds. 11. Conifer Lignin and Model Compounds*.
- Hidajat, M. J., Riaz, A., & Kim, J. (2018a). A two-step approach for producing oxygen-free aromatics from lignin using formic acid as a hydrogen source. *Chemical Engineering Journal*, 348, 799–810. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.036>
- Hidajat, M. J., Riaz, A., & Kim, J. (2018b). A two-step approach for producing oxygen-free aromatics from lignin using formic acid as a hydrogen source. *Chemical Engineering Journal*, 348, 799–810. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.036>
- Holladay, J. E., Bozell, J. J., White, J. F., & Johnson, D. (2007). *Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*. <http://www.ntis.gov/ordering.htm>
- Horikawa, Y., Hirano, S., Mihashi, A., Kobayashi, Y., Zhai, S., & Sugiyama, J. (2019). Prediction of Lignin Contents from Infrared Spectroscopy: Chemical Digestion and Lignin/Biomass Ratios of *Cryptomeria japonica*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 188(4), 1066–1076. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-02965-8>
- Hu, J., Xiao, R., Shen, D., & Zhang, H. (2013). Structural analysis of lignin residue from black liquor and its thermal performance in thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource Technology*, 128, 633–639. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.148>
- Iqbal, H. M. N., Ahmed, I., Zia, M. A., & Irfan, M. (2011). Purification and characterization of the kinetic parameters of cellulase produced from wheat straw by *Trichoderma viride* under SSF and its detergent compatibility. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 02(03), 149–156. <https://doi.org/10.4236/abb.2011.23024>
- Jing, Y., Dong, L., Guo, Y., Liu, X., & Wang, Y. (2020a). Chemicals from Lignin: A Review of Catalytic Conversion Involving Hydrogen. In *ChemSusChem* (Vol. 13, Issue 17, pp. 4181–4198). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903174>
- Jing, Y., Dong, L., Guo, Y., Liu, X., & Wang, Y. (2020b). Chemicals from Lignin: A Review of Catalytic Conversion Involving Hydrogen. In *ChemSusChem* (Vol. 13, Issue 17, pp. 4181–4198). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903174>
- Joffres, B., Lorentz, C., Vidalie, M., Laurenti, D., Quoineaud, A. A., Charon, N., Daudin, A., Quignard, A., & Geantet, C. (2014). Catalytic hydroconversion of a wheat straw soda lignin: Characterization of the products and the lignin residue. *Applied Catalysis B: Environmental*, 145, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.039>
- Jongerius, A. L., Jastrzebski, R., Bruijninx, P. C. A., & Weckhuysen, B. M. (2012). CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for

- the conversion of monomeric and dimeric substrates. *Journal of Catalysis*, 285(1), 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.006>
- Juárez Mirón Ferman. (2023). *Sistemas de fertirriego y mezclas de sustratos en la producción de planta de Pinus montezumae Lamb.* Instituto de Enseñanza e Investigación en Ciencias Agrícolas.
- Kawamoto, H. (2017). Lignin pyrolysis reactions. In *Journal of Wood Science* (Vol. 63, Issue 2, pp. 117–132). Springer. <https://doi.org/10.1007/s10086-016-1606-z>
- Kleinert, M., & Barth, T. (2008). Motor fuels from biomass pyrolysis. *Chemical Engineering and Technology*, 31(5), 773–781. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800122>
- Kumar, A., Anushree, Kumar, J., & Bhaskar, T. (2020). Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. In *Journal of the Energy Institute* (Vol. 93, Issue 1, pp. 235–271). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.005>
- Kumar, C. R., Anand, N., Kloekhorst, A., Cannilla, C., Bonura, G., Frusteri, F., Barta, K., & Heeres, H. J. (2015). Solvent free depolymerization of Kraft lignin to alkyl-phenolics using supported NiMo and CoMo catalysts. *Green Chemistry*, 17(11), 4921–4930. <https://doi.org/10.1039/c5gc01641j>
- Lobato-Peralta, D. R., Duque-Brito, E., Villafán-Vidales, H. I., Longoria, A., Sebastian, P. J., Cuentas-Gallegos, A. K., Arancibia-Bulnes, C. A., & Okoye, P. U. (2021). A review on trends in lignin extraction and valorization of lignocellulosic biomass for energy applications. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 293). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126123>
- Lora, J. (2008). *Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications*.
- Mederos-Nieto, F. S., Santoyo-López, A. O., Hernández-Altamirano, R., Mena-Cervantes, V. Y., Trejo-Zárraga, F., Centeno-Nolasco, G., & Ramírez-Jiménez, E. (2021). Renewable fuels production from the hydrotreating over NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst of castor oil methyl esters obtained by reactive extraction. *Fuel*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119168>
- Mónica Gonzáles. (2011, July 5). *Lignina: La química de la madera*. <https://quimica.laguia2000.com/elementos-quimicos/lignina-la-quimica-de-la-madera>
- Moosavinejad, S. M., Madhoushi, M., Vakili, M., & Rasouli, D. (2019). Evaluation of degradation in chemical compounds of wood in historical buildings using Ft-Ir And Ft-Raman vibrational spectroscopy. *Maderas: Ciencia y Tecnología*, 21(3), 381–392. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2019005000310>
- Nour-Eddine El Mansouri. (2006). *Depolymerization of lignin for its use in adhesives to produce particle boards*. Universidad pública de Tarragona.
- Oasmaa, A., A16n, R., & Meier, D. (1993a). *CATALYTIC HYDROTREATMENT OF SOME TECHNICAL LIGNINS*.
- Oasmaa, A., A16n, R., & Meier, D. (1993b). *CATALYTIC HYDROTREATMENT OF SOME TECHNICAL LIGNINS*.

- Oliveira, L. K. dos S., Rêgo, R. de M., Frutuoso, M. N. M. de A., & Rodrigues, S. S. F. B. (2016). SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA PARA UMA ARQUITETURA SUSTENTÁVEL. *HOLOS*, 4, 217–230. <https://doi.org/10.15628/holos.2016.3981>
- Oregui Bengoechea, M., Hertzberg, A., Miletić, N., Arias, P. L., & Barth, T. (2015). Simultaneous catalytic de-polymerization and hydrodeoxygenation of lignin in water/formic acid media with Rh/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ as bifunctional catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 713–722. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.020>
- Pandey, M. P., & Kim, C. S. (2011). Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. In *Chemical Engineering and Technology* (Vol. 34, Issue 1, pp. 29–41). <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>
- Park, C.-W., Youe, J., Namgung, H.-W., Han, S.-Y., Seo, P.-N., Chae, H.-M., & Lee, S.-H. (2018). *Effect of Lignocellulose Nanofibril and Polymeric Methylene Diphenyl Diisocyanate Addition on Plasticized Lignin/Polycaprolactone Composites*.
- Pu, J. (2018). *Kinetic modeling of catalytic lignin hydroconversion for aromatic production*. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02426001>
- Pu, J., Laurenti, D., Geantet, C., Tayakout-Fayolle, M., & Pitault, I. (2020). Kinetic modeling of lignin catalytic hydroconversion in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122067>
- Pu, J., Nguyen, T. S., Leclerc, E., Lorentz, C., Laurenti, D., Pitault, I., Tayakout-Fayolle, M., & Geantet, C. (2019). Lignin catalytic hydroconversion in a semi-continuous reactor: An experimental study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117769>
- Raimo Alén, Eeva Kuoppala, & Pia Oesch. (1985). *Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis*.
- Ramsurn, H., & Gupta, R. B. (2012). Production of biocrude from biomass by acidic subcritical water followed by alkaline supercritical water two-step liquefaction. *Energy and Fuels*, 26(4), 2365–2375. <https://doi.org/10.1021/ef2020414>
- Rodrigues, P. C., Cantˆ, I. P., Janissek, P., Scarpa, P. C. N., Mathias, A. L., Ramos, L. P., & Gomes, M. A. B. (2002). *Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization*. www.elsevier.com/locate/europolj
- Rubin, E. M. (2008). Genomics of cellulosic biofuels. In *Nature* (Vol. 454, Issue 7206, pp. 841–845). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/nature07190>
- Rutten, C., Ramírez, A., & Posada Duque, J. (2017). Hydrotreating and hydrothermal treatment of alkaline lignin as technological valorization options for future biorefinery concepts: a review. In *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (Vol. 92, Issue 2, pp. 257–270). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/jctb.5103>
- Saha Badal C. (2005). Enzymes as biocatalysts for conversion of lignocellulosic biomass to fermentable sugars. *Handbook of Industrial Catalysis*, 24.1-24.12.

- Saidi, M., & Baharan, S. N. R. (2020). Kinetic Modeling and Experimental Investigation of Hydro-Catalytic Upgrading of Anisole as a Model Compound of Bio-Oils Derived from Fast Pyrolysis of Lignin over Co/ γ -Al₂O₃. *ChemistrySelect*, 5(8), 2379–2387. <https://doi.org/10.1002/slct.201904117>
- Saidi, M., Samimi, F., Karimipourfard, D., Nimmanwudipong, T., Gates, B. C., & Rahimpour, M. R. (2014). Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 7, Issue 1, pp. 103–129). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c3ee43081b>
- Saisu, M., Sato, T., Watanabe, M., Adschiri, T., & Arai, K. (2003). Conversion of lignin with supercritical water-phenol mixtures. *Energy and Fuels*, 17(4), 922–928. <https://doi.org/10.1021/ef0202844>
- Sánchez-Anaya, O., Mederos-Nieto, F. S., Elizalde, I., Sánchez-Minero, J. F., & Trejo-Zárraga, F. (2021). Producing hybrid fuels by hydrotreating *Jatropha curcas* L. and gasoil mixtures in a batch reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 128, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.08.046>
- Serret-Guasch, N., Giralt-Ortega, G., & Mairet Quintero-Ríos, I. (2016). *Caracterización de aserrín de diferentes maderas Characterization of Sawdust of different Woods*.
- Shi, Z., Xu, G., Deng, J., Dong, M., Murugadoss, V., Liu, C., Shao, Q., Wu, S., & Guo, Z. (2019). Structural characterization of lignin from *D. sinicus* by FTIR and NMR techniques. In *Green Chemistry Letters and Reviews* (Vol. 12, Issue 3, pp. 235–243). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1627428>
- State Compensation Insurance Fund (SCIF). (2014). *Saw Dust Exposure*.
- Sun, R., Tomkinson, J., & Lloyd Jones, G. (2000). *Fractional characterization of ash-AQ lignin by successive extraction with organic solvents from oil palm EFB [®]bre*.
- Telmo, C., & Lousada, J. (2011). Heating values of wood pellets from different species. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 2634–2639. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.043>
- The Carbon Basis Company Ltd., Instituto Tecnológico de El Salto, The Pembina Institute, & ISOGIS Corp. (2010). *Evaluación de la Madera, la biomasa y el carbono de bosques y las tecnologías potenciales*.
- Tolbert, A., Akinosho, H., Khunsupat, R., Naskar, A. K., & Ragauskas, A. J. (2014). Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. In *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* (Vol. 8, Issue 6, pp. 836–856). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/bbb.1500>
- Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., & Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

- 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(6), 3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>
- Zhang, J., Sun, J., & Wang, Y. (2020). Recent advances in the selective catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates to arenes. *Green Chemistry*, 22(4), 1072–1098. <https://doi.org/10.1039/c9gc02762a>
- Zhao, X., Zhou, H., Sikarwar, V. S., Zhao, M., Park, A. H. A., Fennell, P. S., Shen, L., & Fan, L. S. (2017). Biomass-based chemical looping technologies: The good, the bad and the future. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 10, Issue 9, pp. 1885–1910). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c6ee03718f>