

Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y
Química Orgánica



Universidad
de Huelva

**Fraccionamiento integral de vegetales no alimentarios
para la obtención de pasta celulósica y subproductos**

**Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:**

Sebastián Caparrós Jiménez

Fecha de lectura: 29 de noviembre de 2007

Bajo la dirección de los doctores:

Francisco López Baldovín
José Ariza Carmona
Gil Garrote Velasco

Huelva, 2009

ISBN: 978-84-92679-92-8

D.L.: H 38-2009

TESIS DOCTORAL



**FRACCIONAMIENTO INTEGRAL DE
VEGETALES NO ALIMENTARIOS PARA LA
OBTENCIÓN DE PASTA CELULÓSICA Y
SUBPRODUCTOS**

**ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
Departamento de Ingeniería Química,
Química-Física y Química Orgánica**

Sebastián Caparrós Jiménez

FRACCIONAMIENTO INTEGRAL DE VEGETALES NO ALIMENTARIOS PARA LA OBTENCIÓN DE PASTA CELULÓSICA Y SUBPRODUCTOS

Memoria presentada por el Ingeniero Sebastián Caparrós Jiménez para optar al grado de Doctor por la Universidad de Huelva

(firma)

Sebastián Caparrós Jiménez
Huelva, 2007

Francisco López Baldovín, Profesor Titular de Ingeniería Química, **José Ariza Carmona** Profesor Titular de Ingeniería Química, ambos adscritos al Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Huelva y **Gil Garrote Velasco**, Contratado Ramón y Cajal en el Área de Ingeniería Química en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Vigo adscrito a la Facultad de Ciencias de Ourense,

INFORMAN:

La memoria titulada “Fraccionamiento integral de vegetales no alimentarios para la obtención de pasta celulósica y subproductos” que, para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química, presenta **D. Sebastián Caparrós Jiménez**, ha sido realizada en los laboratorios de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva y de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Vigo en Ourense bajo nuestra dirección. Considerando que este trabajo presenta todos los requisitos para su defensa como Tesis Doctoral, autorizamos su presentación en la Universidad de Huelva.

Vº Bº Directores de la Tesis

Dr. Francisco López Baldovín

Dr. José Ariza Carmona

Dr. Gil Garrote Velasco

La presente Tesis Doctoral cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente

(firma y sello del Departamento)

José Ariza Carmona
Director del Departamento de Ingeniería Química, Química-Física y Química Orgánica de la
Universidad de Huelva

Dedicada a mis padres Sebastián y M^a José

Por toda una vida de preocupación y sacrificio por la familia.
A ti padre, tu siempre tenacidad y exigencia, acompañada de benevolencia,
y que se ha revelado particularmente en esta etapa

A mi hermano José Julio

Por la excelente relación que mantenemos y tendremos y, como no,
por la cantidad de veces que nos hemos cubierto el uno al otro

A mi novia Susana

Por estar siempre presente, apoyando y animándome todos los días,
aunque muchas veces no haya sido fácil.

*“Hemos aprendido a volar como los pájaros, a nadar como los peces;
pero no hemos aprendido el sencillo arte de vivir juntos como hermanos”*

Martin L. King

Agradecimientos

La Tesis Doctoral que se presenta supone la culminación de varios años de trabajo durante los que he recibido la ayuda y apoyo de muchas personas, a las que quiero expresar sincero agradecimiento. Agradecer a mi Universidad donde he crecido personal y profesionalmente, por ello mi más sincero agradecimiento a la Universidad de Huelva.

En primer lugar agradecer a mis directores D. José Ariza Carmona , D. Francisco López Baldovin y D. Gil Garrote Velasco por la dirección y supervisión de este trabajo y sus valiosas orientaciones y sugerencias. Gracias por vuestra dedicación, profesionalidad, paciencia y disponibilidad.

En segundo lugar agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de la beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU). Además agradecer al citado Ministerio por el apoyo proporcionado bajo el amparo del proyecto “Biorrefinería de materias primas alternativas a las convencionales. Obtención de pasta celulósica y otros productos de fraccionamiento”, **CTQ2006-10329**. Asimismo agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología el apoyo proporcionado en el proyecto “Desarrollo y optimización de nuevos procesos de obtención de pastas celulósicas. II. Compostaje y prehidrólisis”, **CTQ2004-06564-C04-04/PPQ**.

Dentro de la Universidad de Huelva quisiera agradecer a un Departamento en particular. El de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Universidad de Huelva. El mío matriz, durante mis estudios de Ingeniero Químico y mis estudios de postgrado y doctorado. En él se quedan gratísimos recuerdos y muy buenas amistades. También a los Departamentos de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba y de Ingeniería Química de la Universidad de Vigo.

Destacar el apoyo del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Vigo (campus de Ourense), a su Director D. Juan Carlos Parajó Liñares y a todas las personas que me acogieron en mis fructíferas y divertidas estancias en Galicia.

Asimismo mostrar mi gratitud hacia D. Luis Jiménez Alcaide, D^a María del Mar García Gómez, D^a Ascensión Alfaro Martínez y D^a Remedios Yáñez Díaz por sus valiosas aportaciones y sugerencias

Agradecer también a la Empresa Nacional de Celulosas ENCE, S.A. (factoría de San Juan del Puerto, Huelva), y a su Director, D. Isidro García Téllez por ofrecer los medios técnicos y humanos para la realización de los ensayos de caracterización física de las hojas de papel. Mi gratitud, de forma expresa, al personal del laboratorio de control de calidad y a su responsable, D^a Esther Grandal Delgado.

Especiales recuerdos para: D. Manuel Jesús Díaz Blanco y D. Pedro Bueno Márquez. Al primero de ellos por su inestimable ayuda y colaboración en muchas de las tareas técnicas de la Tesis, así como por su valía como persona. Al segundo no hace falta que le diga nada, hemos pasado grandes momentos juntos en nuestros estudios universitarios y de postgrado.

Índice de contenidos

RESUMEN	3
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. La Biorrefinería de materiales lignocelulósicos. Una perspectiva general.....	9
1.2. Materiales lignocelulósicos. Componentes y estructura.....	19
1.2.1. Componentes estructurales de los materiales lignocelulósicos.....	20
1.2.2. Componentes no estructurales de los materiales lignocelulósicos.....	24
1.3. Fraccionamiento por autohidrólisis de los materiales lignocelulósicos.....	27
1.3.1. Condiciones de operación en la autohidrólisis de las hemicelulosas	30
1.3.2. Efectos de los tratamientos de autohidrólisis sobre los materiales lignocelulósicos	32
1.3.3. Productos de los tratamientos de autohidrólisis sobre las hemicelulosas.	34
1.3.4. Modelización cinética por reacciones pseudo-homogéneas.....	42
1.3.5. Modelización cinética basada en factores de severidad.....	47
1.4. Deslignificación mediante procesos organosolv	49
1.4.1. Antecedentes bibliográficos.....	49
1.4.2. Deslignificación con alcoholes de maderas duras o frondosas	55
1.4.3. Deslignificación con alcoholes de maderas blandas o coníferas.....	56
1.4.4. Deslignificación con alcoholes de materiales lignocelulósicos alternativos a las especies madereras tradicionales	57
1.4.5. Obtención de pasta celulósica a partir de <i>Arundo donax L.</i> y <i>Paulownia fortunei</i> ..	62
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	69
2.1. Objetivos.....	70
2.2. Plan de trabajo.....	72
2.2.1. Revisión bibliográfica y estudios preliminares de fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica en secuencias combinadas de hidrólisis y deslignificación organosolv. ...	72
2.2.2. Caracterización físico-química de las materias primas.....	73
2.2.3. Modelización de procesos. Consideraciones preliminares	74
2.2.4. Proceso de autohidrólisis. Obtención de modelos cinéticos	75
2.2.5. Procesos de autohidrólisis y deslignificación organosolv sobre <i>Arundo donax</i>	78
2.2.6. Procesos de autohidrólisis y deslignificación organosolv sobre <i>Paulownia fortunei</i>	81
3. CONCLUSIONES.....	84
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
5. APÉNDICES.....	114
5.1 Información y criterios de calidad de las publicaciones.....	115
5.2. Publicaciones.....	120

5.2.A. Subproductos en la fabricación de pastas. Autohidrólisis de hemicelulosas

- Ariza, J., Caparros, S., Jiménez, L. Subproductos en la fabricación de pastas. Autohidrólisis de hemicelulosas. En: Obtención de pasta celulósica a partir de materias primas alternativas a las convencionales. Ed. Gráficas Sol. España. ISBN: 84-96302-10-5. 2005.

5.2.B. Aprovechamiento energético e integrado por fraccionamiento de biomasa lignocelulósica forestal y agroindustrial. Caracterización de hemicelulosas, celulosas y otros productos del fraccionamiento

- López, F., Alfaro, A., Caparrós, S., Pérez, A., Garrote, G. Aprovechamiento energético e integrado por fraccionamiento de biomasa lignocelulósica forestal y agroindustrial. Caracterización de hemicelulosas, celulosas y otros productos del fraccionamiento. Boletín CIDEU (Centro de Investigación y Documentación del Eucalipto). En prensa. 2007.

5.2.C. Xylooligosaccharides production from *Arundo donax*

- Caparros, S., Garrote, G., Ariza, J., Díaz M.J., López, F. Xylooligosaccharides production from *Arundo donax*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55: 5536-5543, 2007,

5.2.D. Comparison of polynomial and neural fuzzy model as applied to the ethanolamine pulping of vine shoots

- Jiménez, L., Ángulo, V., Caparros, S, Ariza, J., Comparison of polynomial and neural fuzzy models as applied to the ethanolamine pulping of vine shoots. Bioresource Technology (en prensa). 2007.

5.2.E. Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks.

- Caparros, S., Ariza, J., López, F., Nacimiento, J.A., Garrote, G., Jiménez, L. Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks. Bioresource Technology (en prensa). 2007.

5.2.F. Autohydrolysis of *Arundo donax* L., a kinetic assessment

- Caparros, S., Garrote, G., Ariza, J., López, F. Autohydrolysis of *Arundo donax* L., a kinetic assessment. Industrial & Engineering. Chemistry. Research, 45 (26): 8909-8920. 2007.

5.2.G. *Arundo donax* L. Valorization under hydrothermal and pulp processing

- Caparros, S., Ariza, J., Hernanz, D. and Díaz, M.J. *Arundo donax* L. Valorization under hydrothermal and pulp processing. *Industrial & Engineering Chemistry and Research*, 45, 2940-2948. 2006

5.2.H. Optimizing cellulosic paper obtained from *Arundo donax* L. Under hydrothermal treatment

- Caparros, S., Ariza, J., Díaz M.J., López, F. Optimizing cellulosic paper obtained from *Arundo donax* L. under hydrothermal treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13 (3): 465-473. 2007.

5.2.I. New perspectives for *Paulownia fortunei* L. Valorization under autohydrolysis and pulp processing

- Caparros, S., Díaz M.J., Ariza, J., López, F., Jiménez, L. New perspectives for *Paulownia fortunei* L. valorisation under autohydrolysis and pulp processing. *Bioresource Technology* (en prensa). 2007.

5.2.J. Optimization of *Paulownia fortunei* L. autohydrolysis-organosolv pulping as source of xylooligomers and cellulose pulp

- Caparros, S., Ariza, J., Garrote, G., López, F., Díaz M.J., Optimization of *Paulownia fortunei* L. autohydrolysis-organosolv pulping as source of xylooligomers and cellulose pulp. *Industrial & Engineering Chemistry and Research*, 46 (2): 623-631. 2007.

5.2.K. Comunicaciones a Congresos y otros trabajos

5.2.K.1. Hydrothermal and ethanol-water pulping of *Arundo donax* L. Cane. A preliminary study.

- Caparros, S., Ariza, J., Díaz, M. J., Hernanz, D., López, F., Ruiz-Viera, M. J. Hydrothermal and ethanol-water pulping of *Arundo donax* L. Cane. A preliminary study. *Proceedings Book. X Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química. Barcelona, España. 2005.*

5.2.K.2. Producción de pasta celulósica a partir de tallos de girasol

-Garrote, G., Nacimiento, J.A., Caparrós, S., Ariza, J. López, F. Producción de pasta celulósica a partir de tallos de girasol. *III Congreso Iberoamericano de Celulosa y Papel. Córdoba. España. 2004.*

RESUMEN

El mundo asiste a un déficit de materias primas, particularmente acuciante en el sector energético, y agravado por las desfavorables implicaciones medioambientales derivadas de una cultura de consumo asentada en la explotación de recursos no renovables. El camino hacia un desarrollo sostenible y renovabilidad de los recursos pasa por la búsqueda/utilización de nuevas fuentes de recursos y productos químicos y de consumo donde la biomasa y en particular la biomasa lignocelulósica se revela como una fuente “necesaria” de materias primas dada su ubicuidad, disponibilidad y carácter “poco contaminante”. Ante el declive de las fuentes de combustibles fósiles, está reconocida como la mayor fuente de energía renovable en el mundo. Su aprovechamiento completo (y no solo de fracciones azucaradas o amiláceas para la obtención de etanol vía fermentación, fibras para pasta celulósica o combustión completa o de fracciones residuales, etc.) es la única vía para la disposición de una fuente abundante de materias primas en un porcentaje apreciable.

Las posibilidades mayoritarias actuales para un aprovechamiento industrial y global del material lignocelulósico pasan por opciones tecnológicas de aprovechamiento energético o bien por el sector de la pasta celulósica y papel.

En el marco de la pasta celulósica o papel, las estrategias más prometedoras para una valorización integral por fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica orbitan alrededor de la obtención de etanol a partir de productos de hidrólisis dentro de un esquema de “biorrefinería”. Este biocombustible o bioetanol es susceptible de utilizarse como combustible para vehículos de transporte por sus propiedades, entre las que destacaríamos el aumento en el índice de octano usado como aditivo o su uso directo como fuel, de forma que se reducen los efectos derivados del empleo de gasolinas. Y sería preciso el aprovechamiento de las distintas fracciones poliméricas (lignina, hemicelulosas, celulosas y compuestos valorizables) del material a través de otros productos o subproductos valorizables que compensen los costos de almacenamiento, pretratamiento y tratamientos posteriores. Actualmente, la identificación de los mejores pretratamientos o etapas de fraccionamiento del material lignocelulósico constituye uno de los campos de trabajo más interesantes de investigación y esfuerzos de desarrollo científico.

El objetivo general del presente trabajo de Tesis Doctoral es el estudio y modelización de las etapas de fraccionamiento por autohidrólisis y organosolv, dentro de un esquema de biorrefinería integral de materias primas alternativas a las convencionales (*Arundo donax* y *Paulownia fortunei*), optimizando secuencialmente las condiciones de operación de ambos procesos para el aprovechamiento de los principales productos que se puedan generar en las corrientes colaterales.

En cuanto a la metodología experimental, para la determinación de la composición química del material lignocelulósico se utilizan técnicas de cromatografía líquida de alta resolución. El material lignocelulósico se ha sometido a una hidrólisis ácida cuantitativa en dos etapas con H₂SO₄ al 72%. La disolución se filtró, obteniendo una fase sólida que permitirá cuantificar la lignina Klason, y una fase líquida analizada mediante cromatografía líquida de alta

resolución (CLAE) para determinar su concentración en azúcares (glucosa, xilosa y arabinosa) y ácido acético. La determinación cromatográfica se llevo a cabo en un cromatógrafo Agilent 1100 CLAE equipado con una columna de resina de intercambio iónico Aminex HPX-87H.

El Procedimiento de autohidrólisis de las materias primas se llevo a cabo con agua en un reactor Parr agitado de 2 L de capacidad con control automático de la temperatura mediante manta eléctrica externa y serpentín interno de refrigeración dotado de electroválvulas para abrir el circuito, que también sirve para el enfriamiento del reactor una vez se ha alcanzado la temperatura seleccionada. Se ensayaron temperaturas definidas específicamente para cada materia prima, con relación líquido/sólido de 8/1. Las fases líquida y sólida obtenidas tras el proceso de autohidrólisis se analizaron mediante técnicas de CLAE

Relativo a la pasta celulósica, se ha obtenido en el mismo reactor que el utilizado en el proceso de autohidrólisis. Sobre dicha pasta celulósica se ha determinado el, rendimiento (norma Tappi 257), número Kappa (norma Tappi 236), viscosidad (Tappi 230) y lignina Klason por hidrólisis ácida cuantitativa del material. En la fase líquida de la hidrólisis se determinan glucano, xilano, arabano y grupos acetilo por CLAE.

Referente a la formación de hojas de papel, fueron obtenidas en un formador ENJO-F-39.71 de acuerdo a la norma UNE 57042-74 y se determinaron los índices de tracción, (UNE 57054), estallido (UNE 57058) y desgarro (UNE 57-03-86)

A continuación se resumen los principales resultados obtenidos en el trabajo de Tesis Doctoral:

Arundo donax y *Paulownia fortunei* no tienen unos contenidos en glucano excesivamente elevados (34.8 y 34.2%, respectivamente). Sin embargo *Paulownia fortunei* tiene un contenido alto en lignina (27.2%) y algo inferior, comparado con otras materias primas, (23.0%) *Arundo donax*. Los contenidos de sustancias extraíbles en el Arundo son muy elevados, alrededor del 10%.

El proceso de autohidrólisis sobre *Arundo donax* se ha llevado a cabo en el rango de temperaturas: 150°C-195°C con tiempos de proceso entre 0 y 15 horas y una relación líquido/sólido constante de 8 g/g. Se determinaron la concentración y composición de oligómeros en condiciones de máxima extracción. Pueden llegar a producirse (fase líquida) más de 17.7 g oligómeros/100 g de materia prima de partida y 4 g de grupos acetilo por cada 10 g de monómeros de xilosa en la materia prima original. Estos oligómeros suponen el 50% de la fracción de compuestos no volátiles.

Sobre el mismo proceso anterior, de autohidrólisis isoterma de *Arundo donax* en el rango de temperaturas: 150°C-195°C con tiempos de proceso entre 0 y 15 horas y una relación líquido/sólido constante de 8 g/g, se ha estudiado la cinética de esta autohidrólisis, en condiciones isotermas, de *Arundo donax* con el objetivo de obtener modelos matemáticos que permitiesen la predicción de la concentración de diferentes componentes en el proceso. Se ha desarrollado dicho modelo cinético de acuerdo a una reacción pseudo homogénea de primer

orden con dependencia de la temperatura según la ecuación de Arrhenius y también se ha realizado el ajuste utilizando una aproximación por factores de severidad comparando ambos. Estos modelos ha tenido en cuenta la naturaleza compleja de las hemicelulosas (considerando la existencia de cuatro fracciones en la materia prima: xilano, arabano, grupos acetilo y ácidos urónicos) y describen adecuadamente la evolución temporal de la concentración del xilano, arabano, grupos acetilo, xilooligosacáridos, arabinosacáridos, grupos acetilo unidos a oligómeros, ácido acético, arabinosa, ácidos urónicos, xilosa, furfural y los productos de descomposición. Además, se han aplicado diversas estrategias para el cálculo de los parámetros del modelo comparándolas con las encontradas en la literatura. Los modelos cinéticos que se han obtenido ofrecen una buena adaptación a los datos experimentales.

Se ha realizado un proceso de fraccionamiento secuencial de *Arundo donax* sometándolo a un tratamiento hidrotérmico para obtener una fase líquida valorizable y considerado la influencia de ese “pretratamiento hidrotérmico” sobre una segunda etapa de fraccionamiento por deslignificación organosolv, con etanol, del residuo sólido procedente de la hidrólisis. De la primera etapa, la autohidrólisis, se han obtenido diferentes fases líquidas en las que se observa un gran incremento en el contenido de xilooligómeros dentro de un rango de temperaturas de operación de 185°C a 200°C. Sin embargo, el máximo contenido en glucosa y xilosa se ha obtenido a 180°C. Referente a la segunda etapa de deslignificación se ha obtenido una pasta celulósica adecuada, con un rendimiento, viscosidad y valores de índice kappa aceptables, que puede obtenerse operando a alta temperatura (200°C), tiempo de operación (130 min.) y una concentración de etanol del 60%. En estas condiciones los valores de índice kappa y rendimiento de las pastas celulósicas obtenidas a partir de los residuos sólidos de la autohidrólisis de *Arundo donax* son similares a los obtenidos en un proceso de papeo “directo” de la materia prima.

El proceso de fraccionamiento descrito anteriormente se ha extendido a la fabricación de hojas de papel a partir de las pastas celulósicas indicadas y se ha estudiado la influencia de las condiciones de operación del proceso de papeado organosolv (concentración de etanol, temperatura y tiempo de operación) sobre las propiedades físicas de las hojas. Sobre pastas crudas se han obtenido valores concretos para el índice de tracción de 17 kN·m/kg, índice de estallido de 0.58 kPa·m²/g e índice de desgarro de 0.95 kNm²/g. El proceso de refinado utilizado ha elevado sustancialmente los valores de estos índices. Un 125.9% para el índice de tracción, un 113.6% para el índice de estallido y un 39.8% para el índice de desgarro.

La madera de *Paulownia fortunei* presenta propiedades químicas similares a las de otros materiales lignocelulósicos susceptibles de ser tratados por procesos combinados de autohidrólisis y papeo. El proceso de autohidrólisis se ha mostrado especialmente efectivo en el rango comprendido entre 180-200°C, en el que se ha verificado el mayor incremento en la concentración de xilooligómeros. El óptimo de compuestos solubilizados está en el punto de 190°C (0.92 g/L glucosa, 1.61 g/L de xilosa, 0.60 g/L de arabinosa, 0.93 g/L de ácido acético, 0.047 g/L de hidroximetilfurfural, 0.141 g/L de furfural y 14.66 g/L de oligómeros).

En cuanto al proceso de deslignificación de la *Paulownia fortunei*, la temperatura se muestra como la variable más influyente en el proceso de pasteado, excepto para el contenido en lignina de la pasta resultante. Por ello, la temperatura tiene un efecto positivo sobre el número kappa, contenidos en glucano y lignina así como el índice de ruptura. No obstante, tiene un efecto negativo sobre el rendimiento del proceso. Las condiciones óptimas de operación, se han encontrado a bajas concentraciones de etanol (20-30%), alta temperatura (180°C) y bajo tiempo de operación (30 min.) En estas condiciones el rendimiento se sitúa alrededor del 40%, el número kappa en 46.9, la viscosidad en torno a 700 mL/g, y los contenidos en glucano y lignina de 81.4 y 6.82%, respectivamente.

Extendiendo este proceso de valorización integral a la fabricación de hojas de papel, las propiedades físicas de las mismas presentan valores muy aceptables, teniendo en cuenta que se ha medido sobre pasta cruda sin refinar. Así, se han obtenido índices de ruptura, estallido y desgarro de 28.87 N m/g, 1.22 kPa m²/g y 1.23 kN m²/g, respectivamente. La blancura de las hojas se ha situado en 27.4% ISO.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La Biorrefinería de materiales lignocelulósicos. Una perspectiva general

El mundo asiste a un déficit de materias primas, particularmente acuciante en el sector energético, y agravado por las desfavorables implicaciones medioambientales derivadas de una cultura de consumo asentada en la explotación de recursos no renovables. El camino hacia un desarrollo sostenible y renovabilidad de los recursos pasa por la búsqueda/utilización de nuevas fuentes de recursos y productos químicos y de consumo donde la biomasa y en particular la biomasa lignocelulósica se revela como una fuente “necesaria” de materias primas dada su ubicuidad, disponibilidad y carácter “poco contaminante”. Ante el declive de las fuentes de combustibles fósiles, está reconocida como la mayor fuente de energía renovable en el mundo (Ozcimen y Karaosmanoglu, 2004; Jefferson, 2006; Semelsberger et al., 2007). Su aprovechamiento completo (y no solo de fracciones azucaradas o amiláceas para la obtención de etanol vía fermentación, fibrosas para pasta celulósica o combustión completa o de fracciones residuales, etc.) es la única vía para la disposición de una fuente abundante de materias primas en un porcentaje apreciable (Kim y Dale, 2004).

Las posibilidades mayoritarias actuales para un aprovechamiento industrial y global del material lignocelulósico pasan por opciones tecnológicas de aprovechamiento energético o bien por el sector de la pasta celulósica y papel. Así, están bien definidas las opciones de:

- Combustión: para la producción de energía es el uso más antiguo que la humanidad le ha dado al material lignocelulósico. El rendimiento es bajo (Menéndez, 1999) pero interesante como fuente energética renovable alternativa a los combustibles fósiles (Viesturs et al., 1995; Obernberger, 1998). Aunque la combustión libera CO₂ que aumenta el efecto invernadero, se considera compensado por la fijación previa mediante la fotosíntesis (Mai et al., 2004).

-Gasificación: utilizando temperaturas de aproximadamente 750-1000°C se gasifica el material, obteniéndose un gas de síntesis para producción de energía con rendimientos del 30-65% (Hauserman, 1995) o como gas de síntesis para la producción de metanol (de aplicación como combustible para transporte), amoníaco o metano.

-Pirólisis: Destilación seca de la biomasa en medios deficientes en oxígeno a temperaturas del orden de 500°C. Se obtiene carbón activo como fase sólida (Czernik et al., 2000) y un aceite pirolítico, con rendimientos que pueden superar el 75% (Wang et al. 1998), y que se puede emplear como combustible o para posteriores transformaciones químicas.

-Licuefacción: la biomasa se trata en medio acuoso a temperaturas del orden de 300-400°C y altas presiones (120-200 bares) durante 5-15 min. para obtener una fase líquida con un poder calorífico muy superior al de la biomasa inicial. Los rendimientos energéticos alcanzan el 75% (Goudriaan et al., 2000).

Respecto del aprovechamiento energético, se impulsa cada vez más la inclusión del material lignocelulósico entre las fuentes de energía por una conciencia creciente de búsqueda de fuentes alternativas al petróleo y carbón, por aspectos medioambientales, de cambios en países terceros, de seguridad de aprovisionamiento y socioeconómicos relacionados con el sector rural (Demirbas, 2007). Puede usarse la biomasa vegetal como materia prima para la obtención de otros combustibles como el etanol. Su uso en el transporte sustituyendo a las gasolinas es ecológico, ya que su combustión es limpia (no produce compuestos nitrogenados ni sulfurados) y contribuye a cumplir el protocolo de Kyoto, ya que los ciclos energéticos basados en la utilización de este combustible tienen emisiones de CO₂ prácticamente nulas. Además, es fácil su implementación como combustible de transporte sustituyendo desde el 5-20% de la gasolina sin necesidad de realizar adaptaciones en los vehículos. La Unión Europea promulgó la directiva 2003/30/CE relativa al uso de biocarburantes (como el bioetanol o el biodiésel) donde se instaba a los países miembros a utilizar estos combustibles renovables en el transporte, fijando como objetivos que para el 2005 el 2% de los combustibles europeos fueran biocarburantes y en el 2010 el 5.75%, dentro de unas previsiones para el año 2010 de obtener un 15% de sus necesidades energéticas por medio de energías renovables.

Además, si la biomasa producida con fines energéticos o para otros productos proviene de "cultivos" forestales o agrarios, se añaden algunas ventajas: se reduce el consumo de combustibles fósiles y, por tanto, no hay aporte nuevo de CO₂ a la atmósfera sino que se emite el que se capturó previamente; pueden actuar como sumideros netos si, con la gestión del cultivo, se incrementa el carbono almacenado en el suelo (materia orgánica, hojarasca, raíces, etc.). También, si en los cultivos se utilizan especies que rebrotan y sólo se cosecha la parte aérea dejando en el suelo las raíces y la cepa, las labores del suelo con maquinaria se reducen (y con ello el consumo de energía) hasta que se agote la capacidad de rebrote de la especie.

La alternativa al aprovechamiento global, en un solo proceso (generalmente térmico), de la biomasa lignocelulósica la constituye su aprovechamiento integral, necesariamente por fraccionamiento, que presenta la dificultad de que no es posible la separación de los principales componentes sin degradar la estructura química de algunos de ellos. Dada la compleja estructura y composición y la compleja red de enlaces químicos y físicos no es posible la aplicación de técnicas de separación como la destilación, precipitación, cristalización o extracción (Nimz y Casten, 1986). La investigación en este campo es muy amplia, diversa, se genera con rapidez y mayoritariamente se centra en aspectos particulares por lo que no es posible sistematizar de forma rigurosa y completa los distintos métodos de fraccionamiento. Rijkens (1984) realizó una recopilación de estos métodos, que atendiendo a la principal fracción del material que se degrade se puede distinguir entre métodos de deslignificación (solubilizan lignina) y métodos de hidrólisis (solubilizan polisacáridos).

No es frecuente la integración y optimización de etapas de fraccionamiento continuadas y será uno de los ejes u objetivos del presente trabajo de Tesis Doctoral. La llamada "plataforma del azúcar" que incluye etapas de hidrólisis enzimática y fermentación de la

glucosa a etanol está más desarrollada, pero últimamente cobra auge la idea de la “biorrefinería de material lignocelulósico” capaz de proveer un amplio rango de productos de forma similar a la refinería del petróleo. Muchos esquemas se han probado a escala de laboratorio o piloto, pero todavía no ha sucedido una implementación comercial (Lynd et al., 1999; Kamm y Kamm, 2004).

Hay tres tipos de biomasa vegetal que puede emplearse para la producción de etanol:

- 1) azúcares (en melazas, frutas, etc): como en Brasil.
- 2) almidones: como el caso de Abengoa, que ha abierto una de sus plantas en Teixeira (A Coruña) en el 2003, con una producción anual de 170 millones de litros de etanol.
- 3) materiales lignocelulósicos.

La producción de etanol a partir de melazas o almidón es relativamente sencilla, pero si se desea aumentar de modo significativo el uso del etanol como combustible es necesario utilizar los materiales lignocelulósicos, al ser la única fuente suficientemente abundante para sustituir los combustibles fósiles en un porcentaje apreciable (Kim y Dale, 2004; Mead, 2005; Gray et al., 2006;). Además, el coste para fabricar etanol en el proceso tradicional a partir de almidón y sacarosa es alto, debido al coste del grano y del azúcar, además de lo limitado de su producción mundial para atender a la demanda energética. De ahí el especial interés en la biomasa procedente de los materiales lignocelulósicos, especialmente los forestales y agrícolas. La biomasa lignocelulósica es una fuente abundante y renovable, estimándose una producción anual de 10-50 billones de toneladas (en base seca), cifra que representa, aproximadamente, la mitad de la producción global mundial de biomasa (Claassen et al., 1999; Galbe y Zacchi, 2002).

En este marco, las estrategias más prometedoras para una valorización integral por fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica orbitan alrededor de la obtención de etanol a partir de productos de hidrólisis dentro de un esquema de “biorrefinería”. Este biocombustible o bioetanol es susceptible de utilizarse como combustible para vehículos de transporte (Hamelinck y Faaij, 2006) por sus propiedades, entre las que destacaríamos el aumento en el índice de octano usado como aditivo o su uso directo como fuel, de forma que se reducen los efectos derivados del empleo de gasolinas (Pan, 2005). Y sería preciso el aprovechamiento de las distintas fracciones poliméricas (lignina, hemicelulosas, celulosas y compuestos valorizables) del material a través de otros productos o subproductos valorizables que compensen los costos de almacenamiento, pretratamiento y tratamientos posteriores. Actualmente, la identificación de los mejores pretratamientos o etapas de fraccionamiento del material lignocelulósico constituye uno de los campos de trabajo más interesantes de investigación y esfuerzos de desarrollo científico (Mosier et al., 2005).

La justificación de esta temática es obvia por su carácter de renovabilidad y sostenibilidad ambiental y un interés creciente en el aprovechamiento integral y valorización económica de los materiales lignocelulósicos, de los que se puedan obtener:

-Medios fermentables a partir de oligómeros, xilosa y arabinosa que también pueden fermentarse a productos de alto valor añadido como el etanol (combustible) o el xilitol (Rivas et al., 2002), productos farmacéuticos, pasta para papel, compost, energía...

-Xilooligómeros. Fracción mayoritaria con aplicaciones alimentarias y farmacéuticas (Vázquez et al., 2001) por sus propiedades prebióticas al ser sustrato preferente para las bifidobacterias e inhibir el crecimiento de *Clostridium* (Izumi y Kojo, 2003).

-Productos químicos como la lignina o el furfural, que es un intermediario químico para la manufactura de polímeros, alcohol furfúrico y tetrahidrofurano y el principal producto de degradación de las hemicelulosas (Vila et al., 2003), etc.

Bajo este esquema de aprovechamiento integral fraccionado se plantean distintas posibilidades según se secuencien etapas de hidrólisis (de hemicelulosas y/o celulosas) y deslignificación.

1) Optando por una primera etapa de deslignificación, se han usado procesos químicos con disolventes orgánicos a altas temperaturas. Quizá el primero de ellos el pretratamiento con etanol desarrollado en los años 70 por la compañía General Electric para obtener biofuel y su derivación en el proceso ALCELL desarrollado por la industria canadiense de pasta celulósica y papel (Yonghao y Van Heiningen, 1996). Como particularidad cabe mencionar la obtención de lignina de alta calidad sin modificar para la que se prevén varias aplicaciones industriales potenciales (Lora y Glasser, 2002). Con esta idea de utilizar un disolvente orgánico (etanol) como agente deslignificante en una primera etapa del proceso de fraccionamiento se han propuesto procesos como el Lignol. El proceso Lignol es un proceso organosolv que utiliza el etanol como agente químico principal para la biorrefinería del material lignocelulósico. Utiliza un pretratamiento con etanol/agua al 50%, temperaturas alrededor de 200°C y presiones de 400 psi, con objeto de extraer la máxima cantidad de lignina del material lignocelulósico. La lignina se recupera por precipitación del licor de cocción a presión atmosférica seguida de una dilución con agua. Otros productos como azúcares, oligómeros, furfural, y ácido acético se recuperan de las distintas corrientes acuosas del proceso. Estos procesos basados en una deslignificación previa, hacen énfasis en la subsiguiente hidrólisis o sacarificación de la fracción celulósica obtenida. Los procesos de hidrólisis enzimática tras la deslignificación no podrían llevarse a cabo directamente sobre el material lignocelulósico. La celulosa nativa es intrínsecamente resistente al ataque de la enzima y además está protegida por la lignina y hemicelulosas, por ello es necesario un tratamiento de deslignificación previo. Los procesos de hidrólisis enzimática se han convertido en las tecnologías predominantes en la formación de etanol ya que presentan ciertas ventajas como la accesibilidad de la enzima, la no generación de inhibidores tras el pretratamiento organosolv y los mejores rendimientos que ofrece dicha hidrólisis en comparación con la catalizada por ácidos (Mai et al., 2004; Pan et al., 2005).

Los procesos organosolv no se han estudiado extensamente como pretratamiento para la conversión del material lignocelulósico y es particularmente interesante determinar los

efectos de las variables del proceso de fraccionamiento sobre los subsiguientes balances de materia (Pan et al., 2006). Efectos no deseables son la incorporación de extractos y una parte de la fracción hemicelulósica a los licores de deslignificación. De ahí que se plantee otra posibilidad:

2) Mediante primeras etapas de pretratamientos de hidrólisis de los polisacáridos, que podemos clasificar en:

a) Métodos de hidrólisis con ácidos: por acción de los ácidos se consigue solubilizar los polisacáridos dejando la lignina en la fase sólida. Pueden hidrolizarse todos los polisacáridos o sólo las hemicelulosas, pues al presentar estas últimas una mayor susceptibilidad a los tratamientos con ácidos, es posible utilizar condiciones de operación suaves que las solubilizan sin prácticamente alterar la celulosa. Debe distinguirse entre los métodos que utilizan ácidos concentrados y los que utilizan ácidos diluidos:

a.1) Métodos con ácidos concentrados: la acción del ácido (generalmente ácido sulfúrico) a temperaturas moderadas, cercanas a la ambiente, solubiliza los polisacáridos dejando la lignina en el residuo sólido. Su principal inconveniente es el coste asociado con la neutralización y recuperación del ácido (Saeman, 1979) y la corrosión (Saska y Ozer, 1995). Otros ácidos utilizados son el clorhídrico, el fluorhídrico o el trifluoroacético (Goldstein et al., 1983).

a.2) Métodos con ácidos diluidos: poseen la ventaja de utilizar una menor carga ácida, minimizando los problemas de corrosión y neutralización. Es habitual utilizar estos métodos para solubilizar las hemicelulosas, en la denominada prehidrólisis ácida, pudiendo tratarse en una segunda etapa el residuo sólido resultante (fundamentalmente celulosa y lignina) con ácidos concentrados para solubilizar la celulosa.

a.3) Métodos hidrotérmicos (autohidrólisis): Basados en la utilización de agua a elevada temperatura, se produce la hidrólisis de los grupos acetilo y la solubilización total o parcial de las hemicelulosas, liberando una mezcla de oligómeros y monosacáridos.

b) Métodos de hidrólisis enzimática: se basan en hidrolizar la celulosa mediante la acción de enzimas. Es necesario un pretratamiento del material (normalmente una deslignificación, una prehidrólisis o un tratamiento hidrotérmico) para facilitar la accesibilidad de las enzimas y que la despolimerización se produzca en un tiempo razonable (Wright, 1988). Factores clave en estos procesos son la producción y recuperación de las enzimas. Sin duda tiene gran interés pues proporciona una vía para la producción de etanol a partir de fuentes renovables, la más implantada hoy en día (Brito, 1997).

c) Métodos mixtos: el material lignocelulósico se trata de modo secuencial con distintos agentes químicos para separar las fracciones de interés. Hay distintas tecnologías que cabe incluir en este apartado, como los métodos de hidrólisis en dos etapas, una prehidrólisis para solubilizar las hemicelulosas y una segunda hidrólisis para solubilizar la celulosa (Nguyen et al., 2000) e incluso la hidrólisis enzimática, si se contempla el pretratamiento como primera

etapa. Otro ejemplo de métodos mixtos sería una primera etapa de prehidrólisis para solubilizar las hemicelulosas y una segunda etapa con un agente oxidante que solubilice la lignina dejando la celulosa en fase sólida (Koukios y Valkanas, 1982; Bouchard et al., 1990). Es habitual la combinación de etapas de hidrólisis con etapas de deslignificación con disolventes orgánicos (Vega y Bao, 1993) o combinarse con una segunda etapa oxidante con algún agente que solubilice la lignina dejando la celulosa en fase sólida y también con algún disolvente orgánico que realice esa deslignificación (Ackerson et al., 1981; Nguyen et al., 2000; Caparrós et al., 2005; Caparrós et al., 2007).

Por otro lado, los procesos basados en la hidrólisis de polisacáridos son aún menos selectivos hacia la fracción celulósica que los basados en la deslignificación hacia la lignina. Queda siempre una fracción sólida no hidrolizada o hidrolizada parcialmente y afectada estructuralmente, lo cual hace que no estén del todo delimitadas las mejores conveniencias de su uso o fraccionamiento posterior.

Con vistas a la integración de la hidrólisis de las hemicelulosas en un proceso más amplio de fraccionamiento integral sería deseable la minimización de la utilización de reactivos químicos externos en las fases de separación. En este sentido cobra ventaja la "autohidrólisis". A elevadas temperaturas, los grupos acetilo del material lignocelulósico originan ácido acético que cataliza la solubilización de las hemicelulosas. En la fase líquida quedan fundamentalmente oligómeros, azúcares, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural y algo de lignina (Garrote et al., 1999).

Tiene especial interés y es otro eje importante del presente trabajo de Tesis Doctoral la modelización de los procesos para su optimización operacional y económica. Se pretende utilizar metodologías de regresión múltiple y aplicación de modelizaciones neuroborrosas. En esta fase, de hidrólisis de fracciones, se desarrollarán modelizaciones cinéticas que ayuden a la definición de las condiciones de operación (Caparrós et al., 2005; Caparrós et al., 2007).

Los procesos de deslignificación subsiguientes a una primera etapa de hidrólisis, o como primera etapa del esquema de fraccionamiento, proporcionan una fracción sólida celulósica susceptible de hidrolizarse posteriormente buscando la máxima degradación de la fracción de hemicelulosas y celulosas a oligómeros y/o disoluciones azucaradas para la obtención de etanol vía fermentación. También, y de la misma forma que la materia prima original, serían susceptibles de aprovechamiento mediante procesos térmicos. De hecho los recursos lignocelulósicos terrestres han sido ampliamente investigados, basándose en análisis térmico, respecto a su conversión química y térmica a gas, biodiésel o aceites químicos, como en el caso de la celulosa y se ha establecido su cinética de pirólisis. Además, se han utilizado análisis termogravimétricos como una herramienta para clasificar los componentes de biomasa y residuos para la generación de energía (Heikkinen et al., 2004). Existen numerosos estudios donde se han utilizado técnicas de análisis termogravimétrico para llevar a cabo pirólisis de material lignocelulósico y biomasa (Raveedran et al., 1996; Orfao et al., 1999).

Entre estos casos de deslignificación-posthidrólisis existe una segunda vía de aprovechamiento mediante la fabricación de pasta celulósica y de papel. Los métodos de deslignificación con disolventes orgánicos (fundamentalmente alcoholes) aparecen justificados por los condicionantes de este sector productivo en las últimas décadas (Alfaro, 2004).

En efecto, en los siglos XX/XXI, el empleo de madera ha incrementado mucho la producción de pasta celulósica y papel con consumos de la misma magnitud que el petróleo (Atchinson, 1998). Por ello, son muchos los trabajos de investigación centrados en la búsqueda de nuevas materias primas, como residuos agrícolas y cultivos agroforestales alternativos a los agroalimentarios, para paliar los problemas de deforestación. La producción de pasta celulósica de estos materiales viene creciendo a un ritmo 2 ó 3 veces superior al de las materias primas convencionales en las últimas décadas (Atchinson, 1998; Alfaro, 2004.). El impulso a las tecnologías limpias (reciclaje de fibras, renovabilidad de materiales, reutilización de residuos, etc.) y la presión para disminuir el consumo de recursos madereros no renovables conlleva algunas ventajas medioambientales y económicas (Alaejos, 2003):

Valorización del suelo agrícola con otros usos que los agroalimentarios y reforestación de superficies para cultivos forestales renovables con indudables impactos positivos medioambientales (sumideros de CO₂, contención de la desertización, recuperación de masas forestales, etc.). Económicamente, la utilización de fibras de residuos vegetales puede generar un valor añadido que puede mejorar la rentabilidad de las explotaciones agroforestales (Pan et al., 1998).

Evitar excedentes de productos agroalimentarios en la Unión Europea. Una posibilidad interesante es utilizar biomasa de cultivos renovables como materia prima para producir pasta celulósica (Kordsachia et al., 1992). La Política Agraria Común de la Unión Europea establece un cambio de estrategia al existir un excedente en los cultivos de carácter alimentario. Por ello, la tendencia actual consiste en sustituir este tipo de cultivos tradicionales por otros con un potencial uso como fuente energética o que pueden tener algún otro uso industrial (Vega et al., 1997) debido a la escasez de fibras madereras e inestabilidad del mercado de las fibras secundarias (Thykesson et al., 1998).

Incremento de las exportaciones y disminución de las importaciones de pasta y papel.

Interés del consumidor por disponer de productos procedentes de vegetales alternativos y residuales. Se pretenden seleccionar materiales agrícolas (*Arundo donax*) y forestales (*Paulownia Fortunei*), de crecimiento rápido, con follaje rico en nutrientes minerales, con posibilidades de uso múltiple (energético, papelerero, compostaje, etc).

El que la etapa de deslignificación se realice por procedimientos organosolv lo justifican razones medioambientales y de minimización de afección a la lignina. Se han usado todo tipo de disolventes orgánicos (Muurinen, 2000), pero en general los precios de los reactivos, dificultad de recuperación y la toxicidad han favorecido el uso de alcoholes alifáticos de bajo peso molecular (metanol y etanol) (Rodríguez et al., 1996; Jiménez et al., 1997a; Neves y

Neves, 1998; Muurinen, 2000) desde los procesos más clásicos como el de Kleinert en 1974 que utiliza etanol o metanol al 50%, sin catalizador, a 195°C, sobre astillas prevaporizadas (Kleinert, 1974), hasta procesos organosolv que se han desarrollado a nivel de planta piloto o comercial, como el ALCELL, MD-Organocell y ASAE que utilizan etanol, y los procesos Organocell y ASAM que utilizan metanol.

En general, se han descrito algunas ventajas de estos procesos, que utilizan disolventes orgánicos que pueden resumirse muy brevemente bajo las siguientes ideas:

- Uso de reactivos menos contaminantes y más fáciles de recuperar (McDonough, 1993).
- Evitan los problemas medioambientales derivados de las emisiones de azufre de los procesos tradicionales. Estos procesos organosolv se han mostrado efectivos con muchas maderas, pudiéndose utilizar un amplio abanico de disolventes orgánicos (Jiménez et al., 2002a).
- Se obtienen subproductos en mayor cantidad y calidad que en los procesos convencionales (Creamer et al., 1997).
- Pueden utilizarse con mayor éxito que el proceso kraft en pequeñas fábricas para materias primas poco abundantes o en ampliaciones no muy elevadas y/o puntuales de producción (Pye y Lora, 1991).

Se han demostrado poco válidos sobre maderas de coníferas y la recuperación y valorización de subproductos y otras fracciones del material es una ventaja y “una obligación” para compensar los mayores costes de producción. Las características de resistencia de las hojas de papel son inferiores que las obtenidas por el proceso kraft. Por ello, es conveniente aplicar procesos mecánicos de refinado que las mejoren (Young, 1994; Creamer et al., 1997; Muurinen, 2000; Goncalves y Ruzene, 2003; Alfaro, 2004; Jiménez et al., 2004a; Navaee-Ardeh et al., 2004;).

La investigación en la deslignificación con alcoholes es muy extensa. Se ha descrito la aplicación sobre decenas de materias primas. En trabajos participados mayoritariamente por miembros del Grupo de Investigación y Directores de la Tesis Doctoral (Alfaro, 2004, López et al., 2005a; López et al., 2005b; López et al., 2006) se recopila buena parte de esta información con revisión de más de 200 autores sobre el tema. Fuera de los integrantes del equipo, apenas se encuentran autores que hayan estudiado materias primas como la *Paulownia* ni los procesos estudiados sobre *Arundo donax*, objeto del presente trabajo de Tesis Doctoral, y en ningún caso, como segunda etapa de fraccionamiento tras tratamientos hidrolífticos.

El fraccionamiento del residuo celulósico mediante un proceso organosolv generará otra fracción líquida enriquecida en lignina que puede alcanzar un valor varias veces superior al del uso tradicional como combustible del proceso kraft. La fracción polisacárida de esta fracción líquida puede ser fuente de furfural, etanol, proteínas, edulcorantes, etc. El valor económico de esta fracción adecuadamente utilizada puede suponer más de un 40% del total del proceso (Oliet, 1999). En el caso de la deslignificación con alcoholes, puede recuperarse el disolvente

separándolo de los subproductos de la fracción líquida residual mediante una evaporación flash. En la fracción acuosa resultante se recupera la lignina mediante precipitación en medio ácido diluido y el resto de fracciones por rectificación (Oliet, 1999).

Sólo existen dos tipos de lignina disponibles comercialmente: las ligninas sulfonadas y las ligninas kraft. La capacidad de elaboración de productos de lignina en el mundo oriental es aproximadamente de $1,4 \cdot 10^6$ toneladas/año y han empezado a tener una importancia creciente en distintas aplicaciones industriales (Bouajila et al., 2006). Uno de los principales usos de la lignina ha sido como sustituto fenólico en la síntesis de resinas fenol-formaldehído para la manufactura de tableros (Nimz, 1983). Modificándola químicamente, puede usarse para la preparación de poliuretanos, acrilatos, epóxidos y composites (Lindberg et al., 1989 Montané et al., 1997; Sun y Tomkinson, 2001). Se requiere un mayor conocimiento para conseguir una separación fraccional y caracterización estructural de las unidades de lignina que pueden obtenerse de los distintos materiales lignocelulósicos.

El objetivo general del presente trabajo de Tesis Doctoral es el estudio y modelización de las etapas de fraccionamiento por autohidrólisis y organosolv, dentro de un esquema de biorrefinería integral de materias primas alternativas a las convencionales (*Arundo donax* y *Paulownia fortunei*), optimizando secuencialmente las condiciones de operación de ambos procesos para el aprovechamiento de los principales productos que se puedan generar en las corrientes colaterales. El gráfico adjunto ilustra esta idea expuesta de biorrefinería remarcando en color azul los principales aspectos que nos van a ocupar:

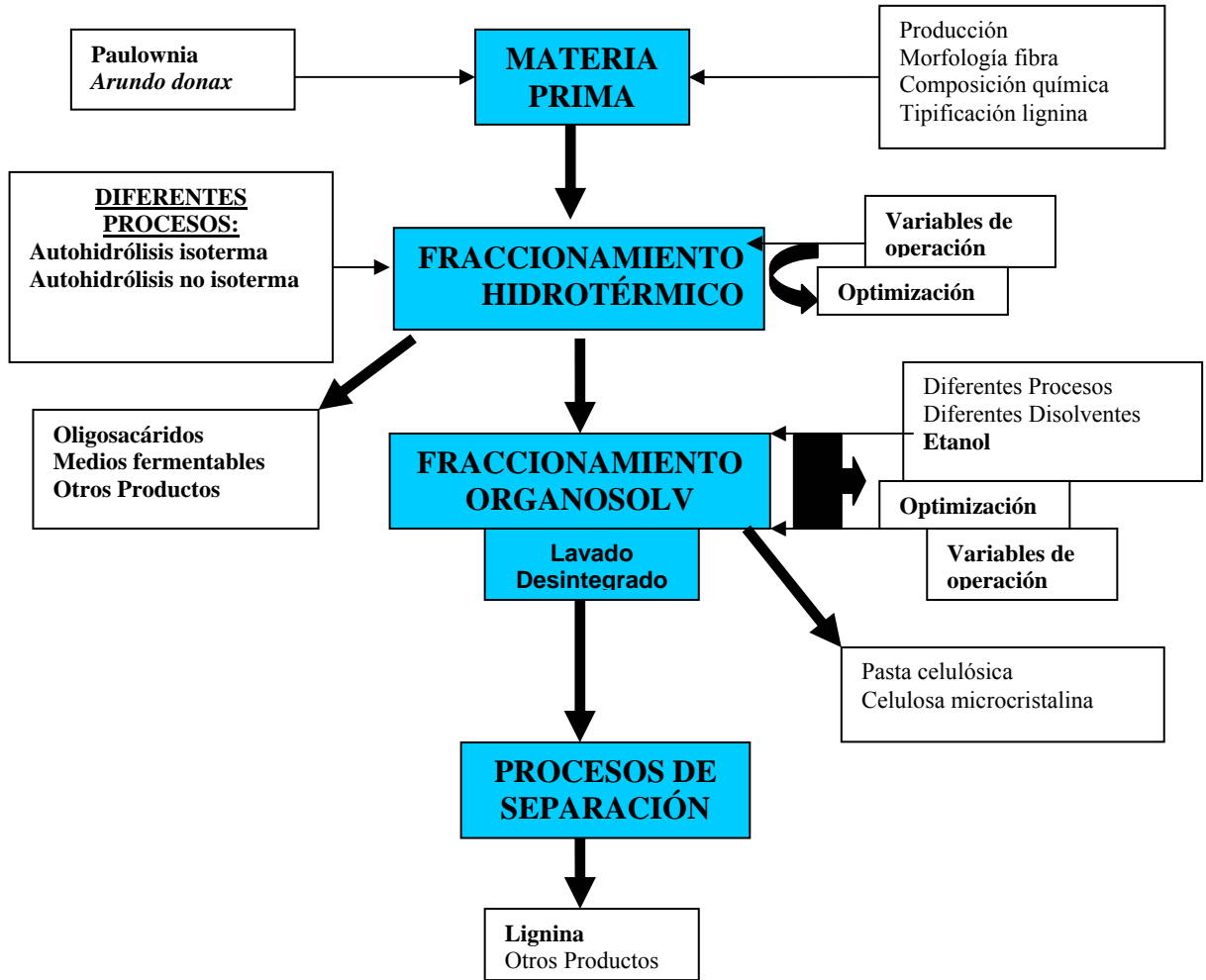


Figura 1. Esquema de biorrefinería propuesto para los Materiales lignocelulósicos.

1.2. Materiales lignocelulósicos. Componentes y estructura.

Pueden definirse los materiales lignocelulósicos como la biomasa de origen vegetal compuesta mayoritariamente por polisacáridos (celulosa y hemicelulosas) y por lignina. Tradicionalmente se clasifican los materiales lignocelulósicos en tres grupos que se diferencian por sus propiedades mecánicas, por sus características físicas y por su composición química:

- **Maderas de resinosas** (también llamadas “softwoods” o maderas blandas), que corresponden a árboles de hoja perenne (gimnospermas).
- **Maderas de frondosas** (también llamadas “hardwoods” o maderas duras), que corresponden a árboles de hoja caduca (angiospermas).
- **Materiales agrícolas.**

Las células vegetales, a diferencia de las animales, presentan pared celular. El 95 % de todas las células de los materiales lignocelulósicos son células fibrosas (Pharman et al., 1984; Holtzapple, 1993a). Son células alargadas que se suelen orientar en la dirección del tallo (McGinnis y Shafizadeh, 1990). Cuando la célula de los materiales lignocelulósicos está en período de crecimiento presenta una pared primaria, compuesta por sustancias hemicelulósicas y en menor medida por celulosa y proteínas, cuya función es proteger a la célula de la presión osmótica. Al crecer, la célula se va lignificando desde el exterior y aparece la pared secundaria (Holtzapple, 1993b; Sjöström, 1993). Cuando la célula muere, su interior (el lumen) está vacío.

La principal diferencia entre las fibras de las maderas es su longitud, varias veces mayor en el caso de las maderas de resinosas. Los tamaños normales de las células de las maderas de resinosas son 2-4 mm de longitud, 0.02-0.04 mm de diámetro y espesor medio de pared entre 3 y 6 μm , dependiendo de la edad del vegetal. En las maderas de frondosas la longitud habitual es de 0.7-2 mm (salvo casos excepcionales, como alguna madera dura tropical cuya longitud alcanza los 4 mm), el diámetro varía entre 0.014 y 0.050 mm y el espesor de la pared celular entre 3 y 4 μm (Sánchez, 1998; Sjöström, 1993). Casos extremos de longitud son las fibras del algodón, que pueden llegar a 25 mm (Holtzapple, 1993b).

Al analizar los materiales lignocelulósicos (MLC) se distinguen inicialmente dos grandes grupos:

- **componentes estructurales de la pared celular:** (celulosa, hemicelulosa y lignina), representan el 80-90% del peso total del material lignocelulósico.
- **componentes no estructurales** (agua, sustancias extraíbles, cenizas y otros): son fracciones minoritarias dentro del material lignocelulósico...

En la figura 2 se muestra un esquema de la composición de los materiales lignocelulósicos.

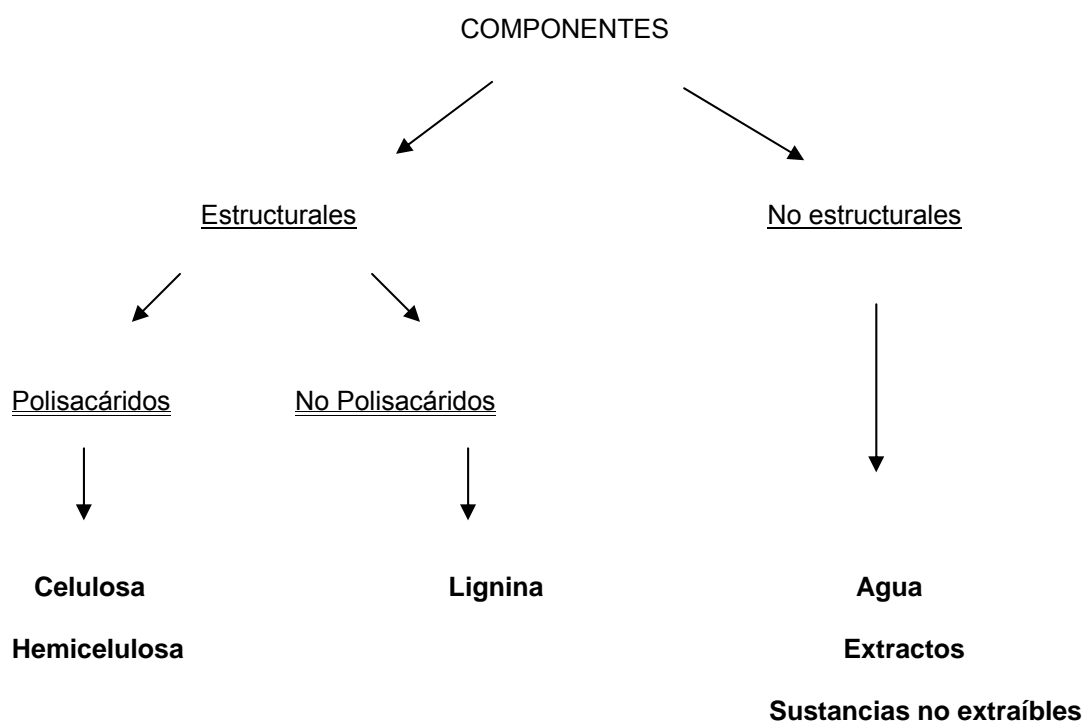


Figura 2. Clasificación de los componentes de los materiales lignocelulósicos.

1.2.1. Componentes estructurales de los materiales lignocelulósicos

Celulosa: El químico francés Payen utilizó por primera vez en 1839 este nombre para denominar la fracción aislada a partir de madera por tratamiento con ácido nítrico (McGinnis y Shafizadeh, 1990). La celulosa es el componente mayoritario de los MLC, pudiendo distinguirse de los extractos por su insolubilidad en agua y disolventes orgánicos, de las hemicelulosas por su insolubilidad en disoluciones acuosas de bases y de la lignina por su solubilidad en ácidos y su resistencia a agentes oxidantes (Browning, 1967). Constituye la fracción mayoritaria en los MLC, con proporciones del 40-50% en las maderas y del 25-40% en los materiales agrícolas. La celulosa es insoluble en agua, disoluciones acuosas de bases y disolventes orgánicos. Químicamente es un polímero lineal constituido por unidades de β -D-glucosa unidas por enlaces entre los carbonos 1 y 4, con un grado de polimerización que puede variar entre 500 y 15000 unidades, y con una gran ordenación interna. Las cadenas de glucosa se agrupan dentro de la pared celular en paquetes denominados fibrillas elementales, y estas a su vez, en microfibrillas.

Hemicelulosas: término utilizado para aludir a los polisacáridos de la pared celular extraíbles con álcali acuoso. Incluyen a todos los polisacáridos estructurales salvo la celulosa (Hotizapple, 1993a). Su función en la pared celular es servir de puente de unión entre la celulosa y la lignina. Estas se encuentran en proporciones del 15 al 40%, variando mucho de un material a otro, siendo mayor en los materiales no madereros o alternativos a las maderas tradicionales que en los materiales madereros, que presentan mayores contenidos en celulosa

y lignina. Dentro de las hemicelulosas pueden incluirse otros componentes que presentan una estructura y composición química relacionada con aquella, aunque no formen parte de la pared celular, como las sustancias pécticas. Las hemicelulosas se diferencian de la celulosa por su mayor velocidad de hidrólisis en medio ácido y solubilidad en álcali, y en cuanto a la lignina por su resistencia a la oxidación. Químicamente, bajo la denominación hemicelulosas se encuentra un grupo de heteropolímeros constituidos por un pequeño número de azúcares y algunos de sus derivados, como azúcares acetilados y ácidos urónicos. Los polímeros hemicelulósicos están constituidos principalmente por tres hexosas (glucosa, galactosa y manosa) y dos pentosas (xilosa y arabinosa). También pueden aparecer en pequeñas cantidades ramnosa y fructosa (Ferraz et al., 2000).

Otras diferencias que presentan las hemicelulosas con respecto a la celulosa son el grado de polimerización (entre 200-300 en las hemicelulosas frente a 500-15000 de la celulosa); la presencia de ramificaciones (la celulosa es un polímero lineal, sin ninguna ramificación); la heterogeneidad (las hemicelulosas son heteropolímeros formados por distintos azúcares que pueden presentar sustituyentes, mientras que la celulosa es un homopolímero que está compuesto únicamente por glucosa); y la falta de cristalinidad (presenta una estructura amorfa, a diferencia de la celulosa que posee una acusada cristalinidad) (Ferraz et al., 2000).

A continuación se describen los diferentes polímeros que forman las hemicelulosas, en base a información bibliográfica (Wilkie, 1983; Fengel y Wegener, 1984; Voragen et al., 1986; McGinnis y Shafizadeh, 1990; Holtzaple, 1993a; Sjöström, 1993; Thompson, 1995; Teleman, 1996; van Hazendonk et al., 1996; Ebringerova y Hromádková, 1999; Ebringerová y Heinze, 2000). La denominación que reciben varía mucho, siendo habitual que el nombre derive del monómero mayoritario:

Xilanos: Son los heteropolímeros mayoritarios en las maderas de frondosas y en residuos agrícolas, apareciendo en porcentajes apreciables en las maderas de resinosas. Es el segundo polisacárido más abundante en el mundo vegetal después de la celulosa. En las maderas de resinosas aparece como arabinoglucoroxilano, que corresponde a un esqueleto de xilosa con residuos laterales de ácido metilglucourónico o arabinofuranosa (muy susceptible a los ácidos por su anillo de cinco miembros), que estabilizan la molécula frente a las bases. El grado de polimerización es aproximadamente de 100. En las maderas de frondosas es frecuente la sustitución de xilanos con grupos 4-O-acetil-metil-O-glucourónico. Es un polímero más largo (grado de polimerización medio de aproximadamente 190 unidades) que también presentan sustitución con grupos acetilo. Como promedio cada 7 monómeros de xilosa tienen un sustituyente acetilo, unido por igual al carbono 2, al 3, e incluso, en menor proporción, a 2 y 3. Las ramificaciones son de una o dos unidades, normalmente de ácido metilglucourónico o de grupos acetilo, encontrándose trazas de arabinosa y otros monómeros. El enlace del ácido metilglucourónico es mucho más resistente a la acción de los ácidos que los enlaces de la xilosa o los grupos acetilo, que se degradan más fácilmente y a una velocidad similar. En los

materiales agrícolas encontramos diversidad de xilanos, normalmente más parecidos a los de las frondosas pero con más arabinosa. Por ejemplo, el esparto presenta un homopolímero compuesto únicamente por unidades de xilosa con enlaces $\beta, 1 \rightarrow 4$ y un grado de polimerización pequeño, en torno a 65 unidades, y con una ramificación por molécula. Otros materiales, como bambú, cebada o canela, presentan heteropolímeros similares a los de las maderas de frondosas, de nuevo con menores grados de polimerización (90-130) y una distribución de azúcares diferente, destacando la mayor cantidad de arabinosa. En el salvado de trigo el 65% de las unidades de xilosa presentan un sustituyente arabinosa, mientras que la paja de trigo está menos sustituida, con arabinosa en el 7.7% de las unidades de xilosa (Sun et al., 1996). En el maíz existen xilanos compuestos por un esqueleto de unidades de β -xilosa con enlaces $1 \rightarrow 4$ con diversos sustituyentes y bastantes ramificaciones donde se encuentran xilosa, galactosa, ácido glucourónico, ácido metil-O-glucourónico, arabinofuranosa y grupos acetilo, aunque en menor proporción que en las maderas de frondosas (Hespell, 1998).

Mananos: Son el heteropolímero mayoritario en las maderas de resinosas, y aparece en pequeñas proporciones en maderas de frondosas y en materiales agrícolas. Los enlaces entre unidades de manosa son más fácilmente hidrolizables por ácidos que entre unidades de glucosa. En las maderas de frondosas aparecen cadenas formadas por manosa y glucosa, sin ramificaciones. En maderas de resinosas y materiales agrícolas se observa el mismo esqueleto pero con ramificaciones de una galactosa, muy susceptibles a la hidrólisis con ácidos, y ramificaciones de un grupo acetilo. Pueden distinguirse dos tipos en función de la cantidad de galactosa (que reciben el nombre de galactoglucomananos o solamente glucomananos). A mayor número de unidades de galactosa aumenta la solubilidad en agua y disminuye la solubilidad en álcalis. Los grupos acetilo están mayoritariamente en la manosa, aunque una parte aparece en la glucosa, y en las posiciones 2 y 3 por igual, pudiendo darse excepcionalmente en la 6. En los materiales agrícolas hay otros mananos, con grados de polimerización y distribución de manosa : glucosa : galactosa similares.

Galactanos: Son heteropolímeros presentes en pequeñas proporciones en las maderas de resinosas (0.5-3%) salvo en los alerces, en que pueden llegar al 25%. Normalmente se encuentran en el espacio intercelular. Son polímeros muy ramificados, con residuos laterales de arabinosa y/o ácidos urónicos o cadenas de varias unidades que comienzan por galactosa. Los galactanos son polisacáridos extracelulares muy solubles en agua, por lo que resulta habitual introducirlos en la fracción de extractos. Aparecen también en maderas de frondosas con ramnosa en las ramificaciones, pudiendo encontrarse en menores proporciones xilosa, ácido glucourónico y ácido galactourónico.

□ **Otros heteropolímeros:**

Glucanos: Polímeros compuestos mayoritariamente por unidades de glucosa, sin incluir la celulosa. Hay un heteropolímero llamado laricina, presente en maderas de resinosas y algunos materiales agrícolas en porcentajes del 2-4%, con grado de polimerización de 170-205,

ramificado y con enlaces β , 1 \rightarrow 3. La laricina presenta trazas de ácidos glucourónico y galacturónico y fracciones (el 6-7% del total del polímero) pueden presentar enlaces β , 1 \rightarrow 4.

Xiloglucanos: Presentes en pequeñas proporciones en las maderas de resinosas. Es un heteropolímero de glucosa (con enlaces β , 1 \rightarrow 4) y xilosa (α , 1 \rightarrow 6) que puede presentar trazas de arabinosa, galactosa, fucosa, ramnosa y grupos acetilo. Probablemente desempeñen su función durante el crecimiento de la planta.

Sustancias pécticas: Es un conjunto de heteropolímeros cuya principal característica es la presencia de un esqueleto formado por unidades del ácido galactourónico con enlaces α ,1 \rightarrow 4. Se encuentran en la pared primaria y sobre todo en la laminilla media y apareciendo en pequeñas cantidades en los MLC. Son más abundantes cuando la célula es joven. En las maderas están presentes en porcentajes menores del 1% y pueden presentar monómeros de ramnosa formando parte del esqueleto distribuidos uniformemente. Suelen ser muy viscosos y utilizarse como gomas.

Lignina: Es un polímero tridimensional amorfo constituido a partir de unidades de fenilpropano oxigenadas unidas por enlaces carbono-carbono o enlaces tipo éter (García et al., 1984). Su grado de polimerización y estructura no se conocen con exactitud. Rodea y protege a las fibras de celulosa, dando una mayor rigidez a las células, impermeabilizándolas y protegiéndolas de ataques enzimáticos (Thomas, 1983). La mayoría de la lignina se encuentra situada en el espacio intercelular y en la pared primaria de la célula y se va depositando a lo largo de la vida de la célula, comenzando por el espacio intercelular.

La lignina se forma por la extracción irreversible del agua de los azúcares, creando compuestos aromáticos. Los polímeros de lignina son estructuras transconectadas con un peso molecular de unas 10.000 uma. Se caracteriza por ser un complejo aromático del que existen muchos polímeros estructurales. Resulta conveniente utilizar el término lignina en un sentido colectivo para señalar la fracción de lignina de la fibra. Después de los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal. Es importante destacar que es la única fibra no polisacárida que se conoce. La molécula de lignina, que tiene un elevado peso molecular, resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, amorfa, característica de la lignina. Es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Por esta razón no es posible describir una estructura definida de la lignina; sin embargo, se han propuesto numerosos modelos que representan su estructura (Bardet et al., 2006; Ferapontova et al., 2006). Son polímeros insolubles en ácidos y solubles en álcalis fuertes como el hidróxido de sodio.

Valores orientativos para el contenido en lignina de los grupos de material lignocelulósico en las células maduras son del 20 al 26% en las maderas de frondosas, del 26 al 32% en las maderas de resinosas y del 10% al 20% en los materiales agrícolas (Falkehag, 1975; Glasser, 1990; Holtzapple, 1993c).

1.2.2. Componentes no estructurales de los materiales lignocelulósicos

Son aquellos componentes de los MLC que no forman parte de la estructura de la pared celular. Están presentes en cantidades que pueden llegar al 40% en peso del MLC, pero normalmente aparecen en intervalos de 5-10%.

Agua: procede de los fluidos biológicos de la planta y del carácter higroscópico de estos materiales. Su proporción en los MLC depende de las condiciones ambientales.

Cenizas: procedentes de sales minerales como cloruros y sulfatos y de incrustaciones (por ejemplo, sílice).

Extractos: corresponden a restos de los fluidos biológicos de las plantas y se denominan así por ser fácilmente extraíbles con distintos disolventes sin necesidad de reacciones químicas. Su composición es muy heterogénea.

Proteínas: de presencia intrínseca a la naturaleza de materiales vivos

En la Tabla 1 se presenta la proporción de los diferentes componentes estructurales en distintos materiales lignocelulósicos.

MLC	Celulosa	Hemicelulosas	Lignina	Referencias
Maderas de resinosas				
Abeto	41-43.9	26.5-27	27-28.4	Schaffeld, 1994
Abeto blanco	44-45	11-11.5	27-29	Fan, 1987 y Tong et al., 1990
Abeto rojo	43	12	27	Fan, 1987
<i>Pinus banksiana</i>	41-42.7	13-27.2	27-28.6	Holtzapple, 1993b y Willför et al., 2005
<i>Pinus insignis</i>	41.2-44.0	22.9-25.7	26.1-26.3	Barba et al., 2000
<i>Pinus pinaster</i>	42.9	17.6	30.2-32.4	Parajó et al., 1993a
<i>Pinus radiata</i>	42-50	24-27	20	Ferraz et al., 2000
Maderas de frondosas				
Abedul blanco	41.0	36.2	18.9	Holtzapple, 1993b
Álamo	39.6	15.8	23.1	Meunier-Goddik et al., 1999
Arce rojo	44.1	29.2	24.0	Holtzapple, 1993b
<i>Eucalyptus globulus</i>	42.3-54.0	16-36.6	17.9-23.3	Garrote et al., 2003
<i>Eucalyptus viminalis</i>	41.7	20.2	29.3	Ramos et al., 1992
<i>Fagus sylvatica</i>	39.6-41	23.2-35	22-24.5	Dapia et al., 2000 y Vila et al., 2000
<i>Populus deltoides</i>	43.8-46	19-33.3	21.3-24	Klasnja et al., 2003
<i>Populus tremuloides</i>	45-48	23-24	17-21	Philips y Meadows, 1989
Roble	40.4-50	22-35.9	23-32	Puech y Sarni, 1990
Roble rojo	38.9	23.8	21.5	Conner, 1984
Materiales agrícolas y residuos forestales e industriales				
Algodón	89.0-95	2-5.0	0.0-0.9	Hon, 2000
Avena	26.6	30.2 ^a	21.4	Claye et al., 1996
Bagazo caña azúcar	40-41.3	27-37.5	10-20	Sun et al., 2004
Cáñamo	37.7-47.6	16.7-32.4	14.4-22.1	Khristova y Tissot, 1995
Cardo	31.1	12.2	17-22.1	Gominho et al., 2001

Cáscara de almendra	28.0	34.6	28.3	Montané et al., 1994a
Cáscara de arroz	24.4-30.4	31.4 -32.3 ^a	8.6-18.4	Jin y Chen, 2006
Cáscara de girasol	24.1	28.6	29.4	Dekker y Wallis, 1983
Cáscara de trigo	32.2	31.9 ^a	5.2	Claye et al., 1996
Corteza álamo híbrido	29.2-29.6	11.8-13.5	38.0- 41.3	Torget et al., 1991
Corteza de álamo	17.5	9.0	53.6	Torget et al., 1991
Corteza <i>Pinuspinaster</i>	18.3	12.5	29.0	Vázquez et al., 1992
Lino	34.9	23.6	22.3	Fan et al., 1987
Paja de arroz	36.2-47	19-24.5	9.9-24	Fan et al., 1987 y Patel y Bhatt, 1992
Paja de avena	39.4	27.1	17.5	Fan et al., 1987
Paja de cebada	33.8-37.5	21.9-24.7	13.8-14.5	Fan et al., 1987 y Blanch y Wilke, 1983
Paja de centeno	37.6	30.5	19.0	Fan et al., 1987
Paja de trigo	32.3-50	23.6-35.6	8.9-22.8	Schaffeld, 1994 y Montané et al., 1998
Sarmiento de vid	35.6-38.3	20.6-35.0	22.8-23.4	Jiménez et al., 1996
Tallos de algodónera	38.4-43.8	20.9-34.4	17.6-21.45	Jiménez et al., 1996 y Ververis et al., 2004
Tallos de girasol	37.6-42.1	19.5-29.6	11.0-13.4	López et al., 2005c
Tallos de maíz	35-39.6	16.8-35	7-18.4	Lampsey et al., 1985
Tallos de soja	34.5	24.8	19.8	Fan et al., 1987
Zuros de maíz	33.7-41.2	30.0-41.7	4.5-15.9	Thompson, 1995

^a: Incluye también las sustancias pécticas

Tabla 1.- Contenido en celulosa, hemicelulosas y lignina de diferentes materiales lignocelulósicos (% en peso sobre el total del material seco)

Como puede observarse, los materiales con mayor contenido celulósico son las maderas, mientras que los materiales agrícolas destacan por su elevado contenido en hemicelulosas y baja cantidad de lignina.

Los intervalos de variación en las composiciones mostradas en la Tabla 1 se deben a varios factores. En primer lugar existe una variación intrínseca dentro de cada material lignocelulósico, debida a la zona, edad, etc. Un segundo factor que afecta a los resultados es el método de análisis empleado, que no siempre se explicita suficientemente en la bibliografía.

Está aceptado que el mejor método disponible hoy en día pasa por una hidrólisis ácida del material (que solubiliza los polisacáridos a monómeros) seguida por una identificación de éstos por cromatografía líquida de alta eficacia (CLAE), pero en la bibliografía se referencian diversos métodos de análisis.

Como ejemplo, para la celulosa hay análisis como el contenido en glucano, en alfa-celulosa, en celulosa de Cross y Bevan, en celulosa Kürschner, etc. Todos estos análisis pueden dar resultados que difieran significativamente entre sí (Pettersen, 1984).

Finalmente, cabe resaltar la existencia de distintas metodologías normalizadas para el análisis de MLC, de los que los principales son los TAPPI (de la "Technical Association of Pulp and Paper Industry") y los ASTM (de la "American Society for Testing Materials"). En el contexto de la biotecnología y la producción de bioetanol cobran importancia como métodos

estándares los NREL (“National Renewable Energy Laboratory”). En la tabla 2 se presentan las equivalencias de los principales análisis en los estándares ASTM, TAPPI y NREL.

Método	Código ASTM	Código TAPPI	Código NREL
Contenido en humedad	E1756-01	T-264-om-88	LAP-001
Contenido seco			LAP-012
Contenido en cenizas	E1755-01	T-244-om-93	LAP-005
Contenido en extractos	E1690-01	T-264-om-88	LAP-010
Hidrólisis ácida cuantitativa	E1758-01	T-249-em-85	LAP-002 y LAP-017
Contenido en Lignina de Klason	E1721-01	T-222-om-88	LAP-003
Análisis por C.L.A.E.			LAP-015

Tabla 2.- Correspondencia de los métodos analíticos estándar

1.3. Fraccionamiento por autohidrólisis de los materiales lignocelulósicos.

Los métodos de despolimerización de hemicelulosas más utilizados son los llevados a cabo en medio ácido diluido. Engloban la hidrólisis ácida (en la que el ácido se añade al principio de la reacción) y los métodos hidrotérmicos (en los que el ácido se genera con el transcurso de la reacción). Todos estos procedimientos comparten el mismo fundamento químico.

La hidrólisis ácida de los polisacáridos se basa en el ataque de un protón al enlace éter heterocíclico (llamado también enlace glucosídico) que une los monómeros de los polisacáridos. El mecanismo de reacción de la despolimerización de xilanos en medio ácido consta de las siguientes etapas:

- Protonación del oxígeno éter heterocíclico.
- Ruptura del enlace éter heterocíclico con formación del carbocatión (etapa determinante de la velocidad de la reacción). Este carbocatión presenta estructura de semi-silla.
- Solvatación del carbocatión con una molécula de agua.
- Regeneración del protón y formación de la molécula de xilosa.

En términos generales, podemos decir que un azúcar en conformación β se hidroliza más rápidamente que en α y que las furanosas (de las que la arabinosa es el único caso en los MLC) se hidrolizan más rápidamente que las piranosas. Los sustituyentes también influyen en la velocidad de reacción: por ejemplo, grupos como el carboxílico estabilizan el enlace glucosídico. Así, la velocidad relativa de hidrólisis de un azúcar modelo con ningún carboxilo, uno o dos es de 3100: 2.6: 1. Este efecto inductivo explica, por ejemplo, la estabilidad de los enlaces de los ácidos urónicos en medio ácido (Fengel y Wegener, 1984).

Otras reacciones de interés en medio ácido son las de deshidratación de azúcares. Los compuestos que presentan mayor interés, al producirse en mayor cantidad, son el furfural, que surge de la pérdida de tres moléculas de agua por las pentosas, y el hidroximetilfurfural por pérdida de tres moléculas de agua en las hexosas. El hidroximetilfurfural puede descomponerse a su vez en ácido levulínico y fórmico. Se conocen dos mecanismos para la deshidratación de los azúcares, uno de ellos por radicales libres (que es sensible a la temperatura y tiene importancia entre 200-270°C) y un mecanismo iónico, catalizado por ácidos, que tiene importancia a temperaturas menores (Abatzoglou y Chornet, 1998). Los productos de deshidratación (furfural, hidroximetilfurfural, ácido levulínico y ácido fórmico) pueden descomponerse para dar lugar a otras sustancias menos conocidas que suelen agruparse bajo la denominación genérica de productos de descomposición o de condensación.

También puede producirse la oxidación en medio ácido, aunque estas reacciones sólo tienen importancia en deslignificación o blanqueo, dando lugar a compuestos como algunos ácidos urónicos (ácido glucourónico), aldónicos (ácido glucónico) o pentónicos (ácido xilónico).

Los procesos hidrotérmicos se basan en la mayor susceptibilidad a la hidrólisis de las hemicelulosas frente a la celulosa. Los procesos hidrotérmicos pueden emplearse como pretratamiento para la hidrólisis enzimática, como primera etapa en el proceso Kraft (Schultz et al., 1984a; Kubikova et al., 1996) o en el blanqueo de la pasta Kraft. Algunos procesos hidrotérmicos se han llevado a escala de planta piloto o a nivel industrial.

Se distinguen tres tipos de procesos:

- **Autohidrólisis:** consiste en someter a los MLC en medio acuoso a la acción del calor.
- **Explosión con vapor:** consiste en realizar una autohidrólisis a altas temperaturas durante un corto periodo de tiempo, seguida de una descompresión súbita del material a través de un estrechamiento, lo que conlleva a una despolimerización y una degradación considerable de las fibras del material.
- **Hidrólisis con ácidos diluidos:** los MLC se tratan en disoluciones de ácidos diluidos (concentraciones menores del 5%) y se someten a la acción del calor.

Aunque los tres procesos anteriormente mencionados se basan en la hidrólisis de los materiales lignocelulósicos, existen diferencias entre ellos, así, bibliográficamente suele haber confusión entre autohidrólisis y explosión con vapor, utilizando indistintamente el término autohidrólisis, debido a que los dos presentan el mismo fundamento químico pero se diferencian en las condiciones de operación y en la acción mecánica que se utiliza en la explosión con vapor.

Al igual que existen diferencias en los dos métodos anteriormente citados también existen entre estos dos métodos y la hidrólisis con ácidos diluidos. En los primeros el fundamento químico consiste en la hidrólisis de las hemicelulosas por acción de los ácidos orgánicos generados en el propio medio de reacción, a partir de los MLC, mientras que con ácidos diluidos se añade un catalizador al medio de reacción al principio de la misma.

El proceso elegido para la realización de este proyecto es la autohidrólisis debido a las ventajas que presenta ésta frente a los otros citados anteriormente:

- Minimización de la formación de productos de degradación (Lampsey et al., 1985) ya que se opera en condiciones más suaves. Esto posibilita el poder aislar tanto la xilosa como los oligómeros, que pueden tener usos alternativos (Modler, 1994; Saska y Ozer, 1995; Aoyama et al., 1995).
- Las alteraciones físico-químicas que estos tratamientos provocan, al eliminar las hemicelulosas que actúan de puente entre la lignina y la celulosa y al despolimerizar parcialmente la lignina, facilitan posteriores procesos de separación de la lignina y la celulosa.

- Presenta una serie de ventajas ecológicas y económicas, al no emplear ácidos, que se resumen en:
 - No es necesaria una posterior neutralización del ácido evitando el manejo de lodos (Conner y Lorenz, 1986), y la recuperación y posterior recirculación del ácido, factor que se considera necesario y decisivo para la economía del proceso (Saska y Ozer, 1995).
 - No hay problemas de corrosión (Abatzoglou et al., 1992; Saska y Ozer, 1995) debido al moderado pH al que se opera, pudiendo emplearse materiales de construcción más baratos para los equipos.
 - Menor contaminación: el ácido más empleado en la prehidrólisis es el ácido sulfúrico, lo que implica graves problemas medioambientales (Saska y Ozer, 1995).

El origen del término autohidrólisis data del año 1956 con las investigaciones de Ritcher sobre las reacciones de prehidrólisis de la madera, tanto con ácidos diluidos como en disoluciones acuosas, enfocadas hacia la solubilización de las hemicelulosas (Conner, 1984; Schultz et al., 1984a). Se observaba ya la liberación de ácidos orgánicos, principalmente el acético, que catalizaban la hidrólisis de estos polisacáridos. El desarrollo de procesos basados en esta propiedad parece iniciarse con la patente australiana de Bobleter y Pape en el año 1968, que ha sido citada como pretratamiento (Bonn et al., 1983; Kubikova et al. 1996).

No parece haber un acuerdo general sobre el nombre de este proceso. Así, se habla de autohidrólisis (Lora y Wayman, 1978; Conner, 1984; Schultz et al., 1984a; Carrasco, 1989; Tortosa et al., 1995), hidrotermólisis (Bonn et al., 1983; Hörmeyer et al., 1988), licuefacción acuosa (Heitz et al., 1986), extracción acuosa (Saska y Ozer, 1995), pretratamiento hidrotérmico (Kubikova et al., 1996), prehidrólisis acuosa (Conner, 1984), pretratamiento acuoso (Overend y Chornet, 1987) e incluso Acuasolv (Kubikova et al., 1996).

Cuando se tratan los materiales lignocelulósicos en medio acuoso a temperaturas entre 150-250°C, los protones generados por la autoionización del agua actúan como catalizadores de la hidrólisis de las hemicelulosas, atacando, entre otros, a los grupos acetilo (presentes en los heteropolímeros hemicelulósicos en forma de ésteres), que se liberan en forma de ácido acético. Esta formación de ácido acético tiene especial importancia a partir de 150°C (Carrasco et al., 1986).

La disociación del agua es un equilibrio endotérmico y la concentración de protones aumenta con la temperatura, mientras que el equilibrio de disociación del ácido acético en medio acuoso es exotérmico y la concentración de protones generados por el ácido acético disminuye con la temperatura. Partiendo del carácter de ácido débil del ácido acético ($pK_a = 4.8$ a 25°C), puede calcularse que en el intervalo de temperaturas 100-300°C la contribución

del ácido acético a la generación de protones es 1700 a 106 veces mayor que la del agua, por lo que podemos desprestigiar la contribución de los protones acuosos al proceso hidrotérmico una vez se ha generado ácido acético (Heitz et al., 1986; Carrasco, 1989). Se ha propuesto que los ácidos urónicos pueden contribuir de modo significativo a la concentración de protones (Conner, 1984) a pesar de su resistencia a la hidrólisis en medio ácido, pero esta posibilidad no ha sido demostrada.

Otras reacciones de menor importancia que aparecen asociadas a este tipo de procesos son (Carrasco, 1989): deshidratación de las moléculas formadas, dando lugar a la formación de productos como el furfural a partir de las pentosas y hidroximetilfurfural a partir de las hexosas (Baugh y col, 1988); formación de CO₂ por descomposición de los grupos carboxilo presentes en los ácidos urónicos (Carrasco et al., 1987); condensación de algunas moléculas inestables, que intervienen como intermedios de reacción; descomposición, en condiciones severas, de productos como el furfural, sensibles a la concentración de ácido (Baugh y McCarty, 1988); descomposición del hidroximetilfurfural a ácidos fórmico y levulínico y reacciones de condensación con la lignina (Lora y Wayman, 1978; Dekker y Wallis, 1983; Muzzy et al., 1983; Aoyama et al., 1995).

1.3.1. Condiciones de operación en la autohidrólisis de las hemicelulosas

Las variables de operación más influyentes en los tratamientos hidrotérmicos son la temperatura y el tiempo de operación. También ejercen influencia la concentración de sólidos y el tamaño de partícula.

Temperatura: suele fijarse como límite inferior de referencia una temperatura de 100°C (Abatzoglou et al., 1992), dado que por debajo de esta temperatura los procesos de autohidrólisis tienen poca importancia (Tortosa et al., 1995). En cuanto al límite superior, se ha operado a temperaturas de hasta 300°C. Atendiendo a criterios de selectividad del proceso para favorecer las reacciones de polimerización de las hemicelulosas es preciso establecer el rango de operación de temperaturas que convenga. Así, para un proceso hidrotérmico en medio ácido débil, los enlaces éter de la lignina comienzan a romperse a 160-180°C mientras que las reacciones de despolimerización de la celulosa se inician a temperaturas superiores a 210°C (Martínez et al., 1997).

Tiempo de operación: puede variar desde segundos hasta varias horas. En tratamientos a temperaturas relativamente elevadas suele ser importante el tiempo de calentamiento necesario para alcanzar la temperatura fijada de operación (Martínez et al., 1997). En algunos casos, el tiempo de calentamiento puede ser muy superior al de operación o reacción, mientras que el tiempo de enfriamiento suele ser comparativamente pequeño (velocidad de enfriamiento de 30°C/min) y no influye apreciablemente en el proceso (Martínez et al., 1997). En la tabla 3 se muestran valores habituales del proceso de calentamiento y enfriamiento.

Velocidad de calentamiento (°C/min)	Tiempo de calentamiento (min)	Tiempo de operación (min)	Temperatura final (°C)
-	7	5	200
-	0.67	1	105
-	10-12	15-120	120-190
2-3	-	2	135
-	1	10	170-206
-	20-29	20-29 ¹	185-208 ²
5-9.7	-	1-68	180
8.8-10.3	-	3-44	200
-	15-30	-	150-170
-	0.67	0.5-7	220
-	5	15-300	120
-	41-57	15	185-215
5.0-10.3	-	1-44	180-200

¹: Temperatura máxima.

²: Tiempo de operación no isoterma

Referencias: Dekker y Wallis, 1983; Biermann et al., 1984; Lamptey et al., 1985; Carrasco et al., 1987; Fontana et al., 1995; Martínez et al., 1995; San Martín et al., 1995; Saska y Ozer, 1995; Aoyama, 1996; Lawther et al., 1996; Anglès et al., 1997; Martínez et al., 1997.

Tabla 3 Condiciones de calentamiento utilizadas en procesos hidrotérmicos.

Es importante tener en cuenta que en condiciones severas de temperatura y prolongados tiempos de operación las hemicelulosas se solubilizan en gran proporción, pero también aumenta significativamente los productos de descomposición (como furfural y hidroximetilfurfural). Es preciso encontrar un conjunto de valores de operación que conduzca un máximo de hemicelulosas solubles recuperables en la fase líquida como azúcares individuales o como oligómeros (productos deseados), compatibles con la minimización de formación de productos de degradación (Ballerini et al., 1994).

Concentración de sólidos: se mide habitualmente mediante el parámetro denominado *relación líquido/sólido* (RLS), parámetro que relaciona la cantidad de agua que se añade por unidad de masa de sólido (normalmente en base libre de humedad). En la bibliografía se encuentran valores entre 2 y 40 g de agua/g de MLC, aunque lo más común es que se encuentre alrededor de 10 g/g. Un valor elevado de la RLS beneficia la extracción de las hemicelulosas pero es muy costoso, mientras que valores bajos son más favorables económicamente en principio, pero pueden tener problemas de limitaciones difusionales y de transporte de los productos de reacción. En el intervalo habitual de RLS empleado en la bibliografía, se encuentra una pequeña influencia de esta variable en los procesos hidrotérmicos (Lamptey et al., 1985; Aoyama, 1996).

Tamaño partícula: un tamaño de partícula pequeño facilita el tratamiento, pero aumenta considerablemente el gasto energético en la molienda. Alternativamente, un tamaño grande puede dar lugar a limitaciones difusionales. Lo usual en los trabajos de laboratorio son tamaños de partícula en el intervalo 0.5-10 mm, mientras que a escala industrial o de planta piloto son normales tamaños de varios centímetros (el habitual en los "chips" de madera utilizados en producción de pasta de papel). El estudio de la influencia del tamaño de partícula sobre el proceso ha sido considerado por algunos autores (Brownell et al., 1986; Ballesteros et al., 2000).

1.3.2. Efectos de los tratamientos de autohidrólisis sobre los materiales lignocelulósicos.

Efectos sobre las hemicelulosas.

Los tratamientos hidrotérmicos producen la solubilización de las hemicelulosas y la formación de los productos de ellas derivados como azúcares, ácidos orgánicos y furfural. Al pH de operación (normalmente entre 3 y 4) pueden solubilizarse casi la totalidad de las hemicelulosas, habiéndose citado porcentajes de eliminación de hemicelulosas tan altos como el 98% (Abatzoglou et al., 1990; Aoyama et al., 1995), el 96% (Biermann et al., 1984) o el 95% (Tortosa et al., 1995). En condiciones de operación menos severas, la suma de oligómeros y monómeros procedentes de las hemicelulosas oscila entre el 60 y el 85% del total de las hemicelulosas iniciales (Biermann et al., 1984; Lamptey et al., 1985; Conner y Lorenz, 1986; Bouchard et al., 1991; Ballerini et al., 1994; Aoyama et al., 1995).

La explicación al hecho de que la recuperación de oligómeros de azúcares y monosacáridos en la fase líquida sea menor que la fracción solubilizada se debe a la participación de reacciones de degradación. Se ha detectado furfural en los licores hidrotérmicos (Muzzy et al., 1983; Lamptey et al., 1985; Bouchard et al., 1991; Heitz et al., 1991) en porcentajes muy variables, dependiendo de las condiciones de operación seleccionadas.

Los oligómeros aparecen en los licores hidrotérmicos (Conner y Lorenz, 1986; Burstcher et al., 1987; Bouchard et al., 1991; Aoyama y Seki, 1994; Aoyama et al., 1995; Saska y Ozer, 1995; Aoyama, 1996; Ishihara et al., 1996; Aoyama y Seki, 1999), en proporciones relativamente elevadas, siendo habitual que sea el compuesto mayoritario (Puls et al., 1985; Saska y Ozer, 1995; Aoyama, 1996; Ishihara et al., 1996; Shimizu et al., 1998) hasta el punto de representar más de la mitad de las hemicelulosas iniciales (Conner y Lorenz, 1986). Algunos autores inciden en la composición heterogénea de esta fracción, con sustituyentes acetilo y ácidos urónicos (Korte et al., 1991; Ishihara et al., 1996; Nishimura et al., 1998; Sun y Tomkinson, 1999). Finalmente también aparecen en los licores otros compuestos como azúcares hemicelulósicos (Aoyama, 1996; Rubio et al., 1998) y ácido acético (Maloney et al., 1985; Bouchard et al., 1991).

Efectos sobre la celulosa.

A las temperaturas generalmente empleadas durante los procesos hidrotérmicos la hidrólisis de la celulosa no transcurre en extensión significativa, para lo que se necesita alcanzar temperaturas superiores a 260°C (Bonn et al., 1983). Las características físico-químicas de la celulosa, especialmente su estructura cristalina, hace que la hidrólisis de este homopolímero sea más difícil que la de las hemicelulosas. Los efectos de los tratamientos hidrotérmicos sobre la celulosa incluyen:

Aumento del área superficial: La eliminación de las hemicelulosas y parte de la lignina aumenta el volumen de los poros. La hidrólisis ácida de distintos MLC en las mismas condiciones de operación muestra resultados similares, lo que confirma que los protones (de diámetro aproximadamente 0.4 nm) pueden acceder de modo similar a los enlaces éter heterocíclicos de la celulosa de los diferentes MLC. Se observó que el tamaño de poro y, por consiguiente, el área accesible aumenta con la severidad del proceso (Grouss et al., 1986 y Thompson et al., 1992).

Disminución del índice de polimerización: Se observa un decrecimiento continuo del grado de polimerización con la severidad del tratamiento (Barnet et al., 1989; Yamashiki et al., 1989; Heitz et al., 1991; Martínez et al., 1997) llegando a valores del índice de polimerización 4 o 5 veces menores que el inicial (Martínez et al., 1997).

Alteraciones en la cristalinidad: Son muchos los autores que no encuentran cambios significativos en la cristalinidad de la celulosa (Ryu et al., 1982; Dekker y Wallis, 1983; Schultz et al., 1984b; Bertran y Dale, 1985), sino sólo alteraciones en la forma y la perfección de las cristalitas. Ciertos efectos detectados, como el aumento de la solubilidad en NaOH, parecen indicar la destrucción de la estructura cristalina. Carrasco et al. (1994) detectaron un aumento de la cristalinidad tras los procesos hidrotérmicos en nueve MLC diferentes, desde valores aproximadamente de índice de cristalinidad (IC) de 55 a 75, debido a la solubilización selectiva de la celulosa amorfa.

Alteraciones en la microestructura: La estructura de los MLC a nivel celular se ve fuertemente afectada por los procesos hidrotérmicos, los cuales causan la rotura de la laminilla media y separan la pared primaria de las células. Además, la eliminación de las hemicelulosas causa un efecto de contracción en algunas zonas (Boocok y Kosiak, 1988). Los efectos de separación han sido observados por varios grupos de investigación (Yamashiki et al., 1989; Kallavus y Gravitis, 1995).

Efectos sobre la lignina.

La lignina puede sufrir reacciones de degradación y de repolimerización durante la autohidrólisis. La cantidad de lignina solubilizada depende de las condiciones de operación

(Shimizu et al., 1989) y del MLC empleado (Wallis y Wearne, 1985). La solubilización de la lignina supone la rotura de los enlaces lignina-carbohidratos, que corresponden fundamentalmente a enlaces entre la lignina y las hemicelulosas (Košíková et al., 1995).

Las unidades siringilo se solubilizan más fácilmente en medio acuoso (Shimizu et al., 1989; Holtzaple, 1993c). Para una temperatura dada, la fracción de lignina solubilizada aumenta con el tiempo y después disminuye por efecto de la repolimerización (Lora y Wayman, 1978; Dekker y Wallis, 1983; Heitz et al., 1991; Montané et al., 1994b; Aoyama et al., 1995; Tortosa et al., 1995). Se ha propuesto un mecanismo de dos reacciones en serie para la solubilización de la lignina (Lora y Wayman, 1978; Kačík et al., 1998): en la primera etapa se solubilizan rápidamente fragmentos de lignina de bajo peso molecular y alta reactividad por rotura de los enlaces lignina-carbohidratos (Burstcher et al., 1987). En el segundo paso, más lento, pueden ocurrir reacciones de repolimerización de la lignina, en presencia de los ácidos orgánicos liberados durante la autohidrólisis, formando productos de condensación insolubles. A mayor severidad, se produce también la reacción de eliminación de los grupos metoxilo, produciéndose catecoles (Heitz et al., 1995a).

Otros autores (Dekker y Wallis, 1983; Schultz et al., 1983; Heitz et al., 1991; Montané et al., 1994b; Aoyama et al., 1995; Tortosa et al., 1995) han sugerido que los azúcares hemicelulósicos y/o sus productos de degradación (como el furfural) también pueden reaccionar con la lignina. La formación de lignina insoluble (también llamada pseudolignina) por condensación aumenta el contenido en lignina de Klason (fracción insoluble en H₂SO₄ al 72%) de los residuos sólidos resultantes de los tratamientos hidrotérmicos (Heitz et al., 1991; Montané et al., 1994b; Aoyama et al., 1995).

La cantidad de lignina solubilizada durante los procesos hidrotérmicos es muy variable, operando en condiciones suaves se ha conseguido eliminar del sólido un porcentaje más o menos bajo, solubilizando una pequeña cantidad de celulosa. La lignina presente en los residuos sólidos de tratamientos hidrotérmicos presenta un menor peso molecular que la original (Biermann et al., 1984) pero no se observan especiales diferencias estructurales entre ambas (Heitz et al., 1991). La destrucción de la matriz lignocelulósica, provocada fundamentalmente por la eliminación de las hemicelulosas debido a la reacción de autohidrólisis hace que el residuo sólido sea más susceptible a posteriores tratamientos de deslignificación con disolventes alcalinos u orgánicos.

1.3.3. Productos de los tratamientos de autohidrólisis sobre las hemicelulosas.

Los procesos hidrotérmicos destacan por la variedad de objetivos que pueden alcanzarse con ellos. Estos procesos pueden enfocarse para obtener:

-Productos de solubilización de las hemicelulosas, fundamentalmente xilooligosacáridos.

- Disoluciones de azúcares hemicelulósicos, susceptibles de ser empleadas como medios de cultivo para procesos de fermentación obtenidas mediante procesos de autohidrólisis-posthidrólisis.
- Residuos sólidos aptos para la hidrólisis enzimática.
- Fracciones de lignina susceptibles de ser empleadas en alimentación.

En los procesos hidrotérmicos se obtienen residuos sólidos aptos para ser sometidos a procesos de deslignificación, abriendo la posibilidad de lograr un aprovechamiento integral de las materias primas. Carrasco (1989) y Rubio et al. (1994) han propuesto acoplar una etapa de deslignificación después del proceso hidrotérmico, para obtener separadamente las tres fracciones principales de los MLC. La fracción celulósica puede emplearse en aplicaciones relacionadas con la producción de papel (Marchessault et al., 1983; Zemann et al., 1993; San Martín et al., 1995; Schmidt y Bjerre, 1997; Anglès et al., 1998; Demichele et al., 1998; Focher et al., 1998; García-Jaldón et al., 1998) o bien para la fabricación de polímeros o tableros. La utilización de la lignina es fundamental para la economía del proceso (Avellar y Glasser, 1998), siendo los usos más propuestos la producción de adhesivos (Gardner y Sellers, 1986; Shimizu et al., 1989; Ysbrandy et al., 1992; Shimizu et al., 1998), de energía (Shimizu et al., 1989, 1998), de dispersantes (Shevchenko et al., 1999) y otras aplicaciones como la industria farmacológica (Quesada et al., 1998a, 1998b y 1998c).

Aplicaciones de los xilooligosacáridos

Los xilooligosacáridos (XO) son oligómeros de azúcares compuestos fundamentalmente por unidades de xilosa. Se obtienen industrialmente a partir de los MLC, aunque aparecen también en otro tipo de materiales como los frutos, la leche o la miel. MLC típicos para la producción de XO son las maderas duras y materiales agrícolas como maíz, pajas, bagazos, cáscaras y salvados, que presentan la característica común de tener destacables proporciones de xilanos. Los XO tienen aplicaciones en diversos campos:

Agricultura: como estimulantes y aceleradores del crecimiento.

Alimentación animal: para animales domésticos y para peces.

Campo farmacéutico: para prevención y tratamiento de enfermedades gastrointestinales, tratamiento de dolencias como osteoporosis, otitis, prurito cutáneo y problemas de pelo y piel.

Alimentación humana: ingredientes de alimentos reforzados, alimentos especiales (dietas antiobesidad) o alimentos simbióticos (que contienen microorganismos además de principios alimentarios con efectos positivos sobre la salud).

Los principios básicos de la producción de XO a partir de un MLC adecuado son simples: se parte de una materia prima rica en xilano y se rompen algunos de los enlaces éter heterocíclicos del esqueleto del xilano, formándose oligómeros de diferente grado de polimerización. Podemos clasificar los métodos de obtención de XO en tres clases:

- Tratamientos enzimáticos de la materia prima.
- Fraccionamiento químico de la materia prima para aislar o solubilizar el xilano y posteriormente fraccionarlo mediante enzimas a XO.
- Fraccionamiento hidrotérmico de la materia prima, solubilizando el xilano a una mezcla de XO.

Es posible la producción directa de XO a partir de un MLC adecuado, como en el caso de la producción de XO a partir de frutos de cítricos por métodos enzimáticos.

Una posible alternativa para la producción de XO por métodos combinados químico-enzimáticos es someter el MLC seleccionado a un pretratamiento químico (con agentes oxidantes, sales o alcoholes) a fin de eliminar la lignina y las sustancias pécticas. Mediante un tratamiento alcalino (con NaOH, KOH, Ca(OH)₂ o NH₃) se solubiliza el xilano en forma de polímeros y/o oligómeros. Este tratamiento se ve favorecido por la estabilidad del xilano a pH alcalino. El xilano solubilizado por tratamientos cáusticos puede recuperarse por precipitación con compuestos orgánicos, como alcoholes o cetonas. De resultar necesario, es posible reducir el grado de polimerización en posteriores etapas de hidrólisis enzimática con xilanasas (Masayasu et al., 1993a, 1993b; Hiroyuki et al., 1995), añadiéndolas al medio de reacción (Pellerin et al., 1991), produciéndolas en el medio mediante microorganismos (Cai et al., 1997) o con enzimas inmovilizadas (Suwa et al., 1999). Para aplicaciones alimentarias, los grados de polimerización deseados son de 2 a 4 (Loo et al., 1999). Si la etapa inicial es un proceso hidrotérmico, se obtiene una combinación de oligómeros de diferente grado de polimerización, típicamente entre 2 y 6 (Aoyama y Seki, 1994; Ishihara et al., 1996; Aoyama y Seki, 1999), con una degradación mínima. Es habitual que los tratamientos de obtención de xilano, solubilizado o aislado, se vean acompañados por procesos laterales no deseados, como la solubilización de los extractos, de una parte de la lignina y la neutralización de las cenizas. La purificación de los XO es un paso clave en estos procesos. Una posibilidad interesante es realizar un pretratamiento con agua para eliminar los extractos antes de llevar a cabo el proceso.

La purificación de las disoluciones de XO es un problema complejo. Se han propuesto diferentes estrategias para la purificación de estas disoluciones, que intentan eliminar los compuestos no deseados y/o conseguir el grado de polimerización requerido. Los tratamientos físico-químicos necesarios dependen del grado de pureza deseado para los XO. La primera etapa de procesamiento de los licores procedentes de tratamientos hidrotérmicos puede ser una evaporación a vacío. Además del esperado incremento en la concentración, la evaporación puede eliminar el ácido acético y aromas (o sus precursores). En algunos casos, la presencia de aromas en las disoluciones finales es favorable para posteriores aplicaciones (Kazumitsu et al., 1987 y 1997). Partiendo de un extracto seco, se ha propuesto la utilización de ácidos orgánicos (como el fórmico, acético o propiónico) para purificar los productos de degradación del xilano. La cantidad de agua debe limitarse para que las impurezas se vuelvan solubles, evitando una solubilización apreciable de las hemicelulosas (Schweiger, 1973). También puede

utilizarse alcohol o acetona para recuperar los productos de degradación de las hemicelulosas (Sihtola, 1976).

Para separar los XO con el intervalo de grados de polimerización deseado pueden utilizarse técnicas basadas en el uso de membranas, que permiten un fraccionamiento de los XO y la eliminación de los compuestos que no estén formados por cadenas de azúcares (Motohiro et al., 1986; Dhara et al., 1991; Crittenden y Playne, 1996; Ishihara et al., 1996).

Diversos autores han propuesto la purificación de los licores por medio de técnicas de adsorción. Empleando como adsorbentes carbón activo, bentonita, tierra de diatomeas, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio, titanio, sílice y materiales porosos sintéticos. Un proceso de recuperación basado en la adsorción ha sido descrito por Pellerin et al. (1991): el xilano del MLC se solubiliza en medio alcalino y, empleando enzimas, se fragmenta a XO (previa neutralización del medio). La recuperación de los XO se realiza después del tratamiento con enzimas y consta de dos etapas: en la primera los XO se adsorben en carbón activo y en la segunda se eluyen con etanol. Dependiendo de la concentración de etanol se eluyen fracciones con distintos grados de polimerización.

Los XO se utilizan como ingredientes de los alimentos debido a sus propiedades tecnológicas y a sus efectos sobre la salud. Para aplicaciones alimentarias la xilobiosa (grado de polimerización = 2) se considera un XO, aunque normalmente el concepto de oligo se asocia a grados de polimerización mayores. La dulzura de la xilobiosa es un 30% de la de la sacarosa, mientras que la dulzura de otros XO es moderada y no poseen sabor. Los XO son estables en un amplio intervalo de pH (2.5 a 8.0), una característica ventajosa en comparación con otros oligosacáridos no digeribles, como los fructooligosacáridos (FO) (especialmente a pH ácido, como el del jugo gástrico). Los XO son estables térmicamente (hasta 100°C). Como ingredientes de alimentos, los XO tienen un buen aroma y son agentes no cariogénicos (Kazumitsu et al., 1987, 1996, 1997; Kazuyoshi et al., 1998) y bajos en calorías, lo que favorece su utilización en dietas de adelgazamiento (Toshio et al., 1990; Taeko et al., 1998). En el procesado de los alimentos presentan ventajas en términos de resistencia al calor y a la acción de los ácidos, lo que favorece su uso en jugos de bajo pH y en bebidas carbonatadas (Modler, 1994).

Los efectos de los XO sobre la salud están relacionados principalmente con su acción sobre la flora gastrointestinal. Los resultados obtenidos en ensayos *in vivo* con ratas prueban que la administración de XO incrementa la cantidad de *Bifidobacterium* sp. en el tracto gastrointestinal (Suwa et al., 1999) y aumentan la cantidad total de ácidos grasos de cadena corta en las heces de las ratas (Imaizumi et al., 1991; Campbell et al., 1997a). Los ensayos llevados a cabo en humanos muestran que los XO son fuente de carbono para bacterias intestinales beneficiosas. Por ejemplo, la xilobiosa ingerida no se excreta en las heces ni en la orina durante las 24 horas siguientes a su administración oral. Como la xilobiosa no es hidrolizada por la saliva, por el jugo pancreático, por el jugo gástrico o por la mucosa intestinal, cabe concluir que se utiliza en el intestino (Okazaki et al., 1991).

La digestibilidad de los XO por los jugos del tracto digestivo y sus efectos en la absorción de la bilis resulta comparable a la de los FO y los isomaltooligosacáridos (IO). En cuanto a su digestibilidad, los análisis no muestran productos de hidrólisis de FO, IO y XO después de 4 horas de digestión *in vitro*. La mayoría de los IO y una parte de los FO son digeridos por el jugo del intestino delgado, pero los XO no son digeridos totalmente por ninguna enzima. El retraso que causan los XO en la absorción en la bilis respecto a los IO y FO se ha demostrado en ensayos *in vitro*. Como la actividad disacaridásica en el grupo de los XO es menor que en otros oligosacáridos dietéticos, la hidrólisis de los carbohidratos en el tracto digestivo resulta retardada, de modo que los niveles de azúcar en la sangre pueden controlarse de modo efectivo mediante una dieta conteniendo XO (Joo et al., 1998).

Una de las ventajas más importantes de los XO como ingredientes alimentarios es su capacidad para estimular el crecimiento de las bifidobacterias intestinales (Dohnalek et al., 1998a, 1998b; Jeong et al., 1998; Suwa et al., 1999). Ensayos *in vitro* muestran que *Bifidobacterium* sp. y *B. adolescentis* pueden utilizar la xilobiosa y la xilotriosa. En una mezcla de XO que contenga xilobiosa, éste es el compuesto más utilizado por *B. adolescentis*, *B. infantis* y *B. longum*. Los XO son rápidamente utilizados por *B. bifidum*, y la ingestión oral de XO favorece la proliferación de *B. bifidum* en el intestino (Suwa et al., 1999). El efecto contrario aparece en *Staphylococcus*, *E. coli* y algunos *Clostridium* sp., que no pueden utilizar los XO (Okazaki et al., 1990; Suwa et al., 1999). Algunas especies de *Lactobacillus*, como *L. fermentum*, casi no utilizan los XO. Los *Bacteroides* utilizan los XO, pero en proporciones menores que la glucosa (Okazaki et al., 1990).

En comparación con otros oligosacáridos no digestibles, *Bifidobacterium* sp. prefiere los XO, la rafinosa y los FO a los oligosacáridos de hexosas. Los XO son más efectivos que la rafinosa y los FO para aumentar el crecimiento *in vitro* de estas cepas (Jaskari et al., 1998). Las bifidobacterias tienen efectos beneficiosos en la salud humana como:

- *Limitar la actividad de las bacterias entero-putrefactivas*, evitando la formación de productos tóxicos, como algunas aminas (Fujikawa et al., 1991; Campbell et al., 1997b).
- *Evitar la proliferación de bacterias patógenas* (Okazaki et al., 1990; Wolf et al., 1998; Suwa et al., 1999) debido a la producción de ácidos orgánicos de cadena corta, como el ácido láctico y el ácido acético (Okazaki et al., 1990; Wolf et al., 1994; Demichele et al., 1999; Loo et al., 1999) que bajan el pH en el tracto gastrointestinal (Okazaki et al., 1990; Wolf et al., 1994; Campbell et al., 1997b).
- *Favorecer la digestión y absorción de nutrientes*.

Estas propiedades hacen que los XO sean útiles para prevenir infecciones gastrointestinales, para reducir la duración de los períodos de diarrea (Dohnalek et al., 1998b) y para mantener el contenido en agua de la heces en sus niveles adecuados (Okazaki et al., 1990), lo que retrasa el vaciado gástrico (Ziemer y Gibson, 1998). Debido a las anteriores

razones, los XO causan efectos celulares o fisiológicos positivos en el cuerpo humano, cumpliendo los requisitos exigidos para los componentes “prebióticos” de los alimentos. Por estas razones los XO se utilizan como ingredientes activos de los “alimentos funcionales”, que corresponden a alimentos de apariencia similar a los convencionales que se consumen como parte de una dieta normal, para los que su ingesta causa efectos fisiológicos beneficiosos y/o la reducción del riesgo de enfermedades crónicas (Clydesdale, 1997), además de cumplir sus funciones nutricionales básicas.

Los XO se utilizan comercialmente como ingredientes alimentarios en Japón, donde la ley es diferente que en Norteamérica y Europa. Frente al concepto de "alimento funcional", en Japón se utiliza, desde 1991, el concepto FOSHU (“Food for Specific Health Use”). Los alimentos que cumplen el concepto FOSHU tienen un efecto específico en la salud debido a sus ingredientes. Estos alimentos FOSHU no presentan riesgos higiénicos o sobre la salud.

El mercado japonés fue el primero en incorporar los XO a los alimentos (Crittenden y Playne, 1996). Hoy en día, unas 60 compañías utilizan los XO en unos 100 productos diferentes, algunos de los cuales están garantizados como FOSHU, incluyendo la “Yoghurina” producida por la compañía Suntory Ltd., “Marushige Genkisu” producida por la compañía Marushige Ueda Co., “L-One” producida por el Laboratorio Enzamin Laboratory Inc., y “Sukkiri Kaicho” producida por la compañía Lotte Co.

Debido a sus características prebióticas, los XO se han utilizado en la elaboración de alimentos simbióticos (que incluyen además microorganismos vivos, y que causan efectos beneficiosos sobre la salud). Según Gibson y Roberfroid (1995), los alimentos simbióticos pueden definirse como una mezcla de compuestos de carácter prebiótico y microorganismos que afectan beneficiosamente al organismo anfitrión al aumentar la supervivencia y el grado de implantación en el tracto gastrointestinal de los microorganismos ingeridos como suplemento dietético, estimulando selectivamente el crecimiento y/o activando el metabolismo de bacterias beneficiosas para la salud y aumentando por lo tanto el bienestar del anfitrión. El primer simbiótico fue “Bikkle”, comercializado con éxito en 1993 por la compañía Suntory, que contiene bifidobacterias, xilooligosacáridos, sueros minerales y extracto de té.

Producción de medios fermentativos mediante la combinación de etapas de autohidrólisis/posthidrólisis

Mediante la aplicación de una primera etapa de autohidrólisis puede solubilizarse la casi totalidad de las hemicelulosas a oligo y monosacáridos. Allen et al. (1996) han resumido los datos obtenidos por varios grupos de investigación, encontrando que la recuperación de hemicelulosas, como monómeros y oligómeros, puede variar entre el 55 y el 99% del total inicial, siendo habituales valores en torno al 80-85%. Una interesante aplicación de estos licores, en vista de su elevado contenido hemicelulósico, es la vía fermentativa para obtener compuestos como etanol o xilitol. Dado que los microorganismos productores de estas sustancias no metabolizan los oligómeros, resulta necesario un segundo paso de tratamiento

químico para romper los oligómeros en sus monómeros constituyentes, habitualmente denominado posthidrólisis.

Es habitual la realización de una etapa de posthidrólisis en los procedimientos de análisis de los licores obtenidos en los procesos hidrotérmicos (Schultz et al., 1984a, 1984b; Saska y Ozer, 1995; Aoyama, 1996; Hsu et al., 1996; Zhuang y Vidal, 1996; Bjerre y Schmidt, 1997; Rubio et al., 1998). Para este fin, se utiliza ácido sulfúrico en concentraciones en peso del 3-7% durante tiempos que van desde 2 horas a 100°C hasta 5-60 min a 121°C. Se pueden seleccionar las condiciones de operación de tal modo que las pérdidas de azúcares por degradación sean mínimas. Las ventajas de estos tratamientos de hidrólisis con ácidos minerales están relacionadas con su velocidad de reacción, especialmente si se compara con las tecnologías enzimáticas.

Si estas etapas de autohidrólisis/posthidrólisis se realizan sobre materias primas ricas en xilanos se obtienen disoluciones con elevados contenidos en xilosa. En los tratamientos aparecen además otros compuestos, algunos de los cuales inhiben el crecimiento de los microorganismos.

La hidrólisis con ácidos minerales libera productos de degradación de los azúcares, como el furfural y el hidroximetilfurfural, ácidos orgánicos (principalmente el ácido acético, aunque pueden aparecer pequeñas cantidades de fórmico y/o levulínico) y compuestos derivados de las fracciones solubilizadas de la lignina. Estos últimos compuestos, de naturaleza fenólica, son los que presentan mayor toxicidad, aunque ésta depende de su estructura (Lee et al., 1999). Se necesitan tratamientos físico-químicos (Tran y Chambers, 1985, 1986; Frazer y McCaskey, 1989; Perego et al., 1990; Lee et al., 1999) y/o biológicos de destoxificación para lograr una fermentación eficiente de los hidrolizados.

Se ha encontrado relación directa entre la severidad del tratamiento de hidrólisis y el potencial inhibitorio de los hidrolizados (Larsson et al., 1999). Es deseable operar en condiciones suaves en el tratamiento de hidrólisis para limitar la deshidratación de los azúcares a furfural, hidroximetilfurfural y compuestos de degradación de éstos y reducir la liberación de compuestos derivados de los fragmentos de lignina solubilizados.

Además de la glucosa, la xilosa y la arabinosa pueden ser empleadas como fuentes de carbono en procesos fermentativos (Debus et al., 1983; Kruse y Schügerl, 1996; Lee et al., 1996). La bibliografía ha considerado su efecto en las fermentaciones para la producción de xilitol (Lee et al., 1996; Saha y Bothast, 1996). Aunque se ha encontrado utilización preferente de glucosa (Meyrial et al., 1991) también se observó el uso simultáneo de glucosa y xilosa en medios sintéticos (Perego et al., 1990). Se han encontrado incrementos en el rendimiento y/o productividad de xilitol en presencia de glucosa (Nolleau et al., 1995; Sirisansaneeyakul et al., 1995; Yahashi et al., 1996a, 1996b). Sin embargo, también se ha observado el efecto contrario, pues si la glucosa se añade a medios de cultivo de *Candida guilliermondii* conteniendo xilosa, se reduce la producción de xilitol (Felipe et al., 1993; Lee et al., 1996). La influencia de la arabinosa es menos clara, ya que mientras algunos investigadores observaron su utilización

durante la fermentación con *Debaryomyces hansenii* (Girio et al., 2000), también se vió que determinadas levaduras no utilizan la arabinosa, como es el caso de *Candida guilliermondii* en la producción de xilitol (Roberto et al., 1996) o *Saccharomyces cerevisiae* durante la fermentación a etanol (Boussaid et al., 1999).

Los inhibidores microbianos que pueden encontrarse en los hidrolizados de MLC son furfural, hidroximetilfurfural, ácidos orgánicos (principalmente el acético), compuestos fenólicos, aromáticos, aldehidos e iones derivados de la neutralización del ácido (Marchal et al., 1992; Olsson y Hahn-Hägerdal, 1996). No es fácil establecer cuál es la concentración máxima de compuestos inhibidores debido a las diferentes condiciones experimentales en que se han realizado los distintos estudios publicados. La inhibición depende de la sensibilidad del microorganismo, de su grado de adaptación, del proceso de fermentación y especialmente del efecto sinérgico causado por la presencia simultánea de varios inhibidores (CLAEk y Mackie, 1984; Tran y Chambers, 1985; Zaldivar et al., 2000). Generalmente se considera que los compuestos que poseen mayor poder inhibidor son el ácido acético (por encima de una concentración umbral), los productos de degradación de los azúcares y los compuestos derivados de la lignina.

Hidrólisis enzimática del residuo sólido

La presencia de las hemicelulosas y de la lignina bloquea el acceso de las enzimas a los enlaces glucosídicos de la celulosa. La realización de un pretratamiento que provoque una desagregación estructural permite una mejor accesibilidad de las enzimas y aumenta la susceptibilidad de la celulosa a la hidrólisis, así como la facilidad de eliminación de la lignina. Bajo esta óptica, los tratamientos hidrotérmicos se presentan como un pretratamiento adecuado para la hidrólisis enzimática (HE), al eliminar las hemicelulosas y parte de la lignina.

El residuo sólido resultante de un proceso hidrotérmico está compuesto principalmente por celulosa y lignina, siendo posible realizar la HE sobre este material, para hidrolizar la celulosa a glucosa (dejando un residuo de lignina), o realizar un tratamiento intermedio de deslignificación, solubilizando la lignina, y realizar la HE sobre el sólido enriquecido en celulosa. Algunos de los procesos de deslignificación propuestos se basan en la utilización de NaOH (Schultz et al., 1983; Targonski, 1985; Moniruzzaman, 1996; Szczodrak, 1998) y mejoran la susceptibilidad a la HE (Targonski, 1985).

Utilizando el residuo sólido de los tratamientos hidrotérmicos como sustrato para la HE, se consiguen rendimientos (medidos como celulosa convertida en glucosa respecto a la contenida en la materia prima) del 70 al 100% tras 1-3 días (Biermann et al., 1984; Poutanen y Puls, 1984; Ramos et al., 1993; Miceli et al., 1996; Weil et al., 1997, 1998).

Se ha propuesto la utilización de catalizadores en el proceso hidrotérmico, como el SO₂, H₂SO₄, n-butilamina o amoníaco. Estudios económicos demuestran que la utilización del SO₂ no es viable económicamente (Schell et al., 1991), y el estudio sobre la utilización del

H₂SO₄ ha demostrado que no siempre se producen mejoras frente al tratamiento sin ácido (Nunes y Pourquié, 1996).

Producción de sustancias antioxidantes

Los procesos hidrotérmicos solubilizan parte de la lignina, que aparece en la fase líquida, junto a los oligómeros, los azúcares, los extractos, los productos de degradación, el ácido acético, etc. Si los licores procedentes de los tratamientos hidrotérmicos se someten a procesos de extracción (para purificar los xilooligómeros o para eliminar los compuestos inhibidores de la fermentación), se obtienen extractos con un alto contenido en compuestos fenólicos, que pueden utilizarse como agentes antioxidantes o antimicrobianos. De este modo se cumple un doble objetivo: se purifican los licores de la autohidrólisis y se dota a la fracción fenólica de una aplicación con valor económico, lo que redundará en mejoras en la economía y en el impacto ambiental del proceso global.

Estudios recientes (Sherwin, 1990; Wanasundara y Shahidi, 1998) sobre la posible toxicidad, baja eficacia y elevado coste de fabricación de alguno de los antioxidantes sintéticos muestran las ventajas de los antioxidantes de origen natural. La capacidad antioxidante de los compuestos fenólicos es comparable a la de los antioxidantes sintéticos y además pueden tener otros efectos beneficiosos adicionales.

La mayoría de los compuestos antioxidantes de origen natural provienen de los extractos de materiales de origen vegetal y presentan naturaleza polifenólica. Se ha demostrado que los compuestos polifenólicos reducen la oxidación in vitro de las lipoproteínas de baja densidad (Meyer et al., 1998; Moon y Terao, 1998). Otras actividades fisiológicas de los antioxidantes naturales incluyen actividad antibacteriana, antiviral, antimutagénica (Ikken et al., 1999), antialérgica (Noguchi et al., 1999), anticarcinogénica (Carrol et al., 1999; Kawaii et al., 1999), inhibidora del incremento de la presión arterial (Ito et al., 1998), antiulcerosa (Saito et al., 1998; Vilegas et al., 1999) y anticariogénica (Tanabe et al., 1995).

1.3.4. Modelización cinética por reacciones pseudo-homogéneas.

En los intervalos de operación comúnmente empleados, la autohidrólisis de los MLC afecta en gran medida a las hemicelulosas, de forma que incluso pueden solubilizarlas por completo. De forma esquemática, la solubilización de las hemicelulosas implica unas primeras reacciones de hidrólisis de las mismas, pasando a la fase líquida en forma de oligómeros, que posteriormente se hidrolizan a monómeros y éstos a productos de degradación. Los mecanismos de reacción involucrados en estos pasos son muy complejos, de hecho no se conocen en su totalidad.

El uso de cinéticas pseudo-homogéneas hace posible resolver los problemas derivados de la heterogeneidad del medio de reacción, como podría ser considerar los efectos de difusión de los diferentes reactivos y productos a través de la matriz sólida del MLC y la fase líquida. Otra dificultad radica en que las hemicelulosas, a diferencia de la celulosa, tienen una composición compleja y una estructura ramificada. Establecer un modelo cinético totalmente

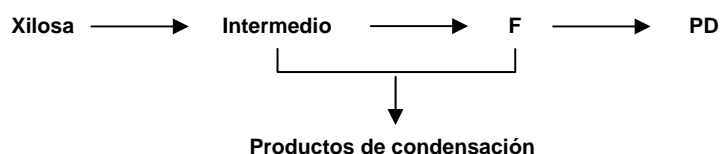
riguroso sería muy complicado y no tendría un especial sentido práctico, prefiriéndose, dentro de los modelos cinéticos que se ajusten satisfactoriamente a los datos experimentales, el más sencillo.

Normalmente, los procesos de autohidrólisis se llevan a cabo sobre MLC cuya fracción hemicelulósica está principalmente compuesta por monómeros de xilosa, por ello se suele hacer la simplificación de considerar las hemicelulosas como xilanos para los fines de la modelización. Finalmente es necesario recalcar que la formación y degradación de los oligómeros es mucho más compleja que como realmente es modelizada, ya que conforme se solubilizan las hemicelulosas se pueden formar oligómeros de diversa longitud, estructura y composición monomérica, y que conforme se van hidrolizando se pueden formar otros oligómeros de menor tamaño o mezclas de oligómeros con algunos monómeros (glucosa, xilosa, arabinosa etc).

Con objeto de resolver todos los problemas citados, es necesario establecer un modelo cinético que permita explicar satisfactoriamente el proceso global, pero que al mismo tiempo sea lo más simple posible. Por ello hay que considerar los siguientes factores:

- Composición de las hemicelulosas: se considera que están compuesta principalmente de cuatro monómeros: xilosa, arabinosa, grupos acetilo y ácidos urónicos. La mayoría de los modelos cinéticos solo consideran la fracción de xilosa (generalmente denominada como xilano), debido a que es la más abundante y representativa de todas las hemicelulosas. En la figura 3 aparecen algunos modelos estudiados para la fracción de xilosa. Maloney (1985) estudió la hidrólisis ácida del xilano y de los grupos acetilos. Más recientemente, se han desarrollado modelos cinéticos que tienen en cuenta la existencia de diferentes fracciones dentro de las hemicelulosas, así como sus interacciones (Vila et al., 2002, Garrote et al., 2004, Carvalheiro et al., 2005).

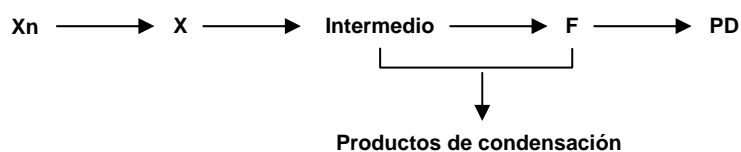
a) Root et al., 1959



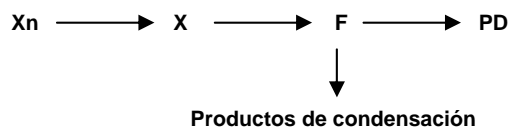
b) Grant et al., 1977



c) Brennan et al., 1986



d) Abatzoglou et al., 1990



e) Conner, 1984

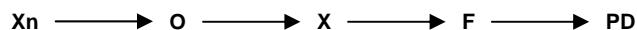
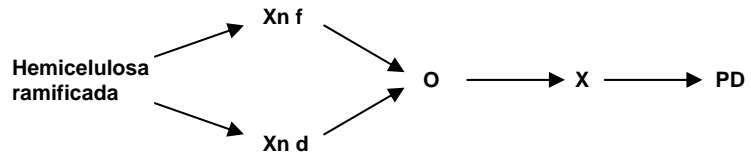


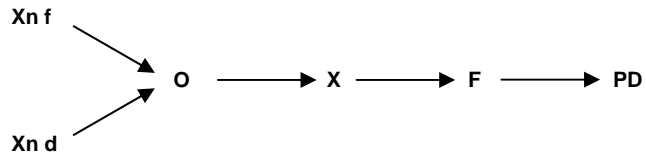
Figura 3. Modelos cinéticos para una única fracción de xilano

- Solubilización de las hemicelulosas: La mayoría de los modelos cinéticos de autohidrólisis e hidrólisis ácida tienen en cuenta la existencia de dos fracciones dentro de las hemicelulosas, con diferentes susceptibilidades a la hidrólisis. La diferencia con respecto a las distintas velocidades de hidrólisis se suele atribuir a diferencias en la composición o a limitaciones en el transporte por la interfase (Conner, 1984; Maloney et al., 1985; Brennan et al., 1986). En la figura 4 se muestran algunos modelos cinéticos propuestos para dos fracciones de xilano. En procesos de autohidrólisis, la aproximación mediante la cual la fracción mayoritaria es susceptible de solubilizarse, mientras que la otra no reacciona en las condiciones de operación del ensayo ha sido aplicada con éxito (Garrote et al., 1999; Garrote et al., 2001; Garrote et al., 2004). Esta hipótesis ajusta adecuadamente los datos experimentales, simplifica el modelo cinético y reduce el número de variables a calcular con mínima pérdida de precisión.

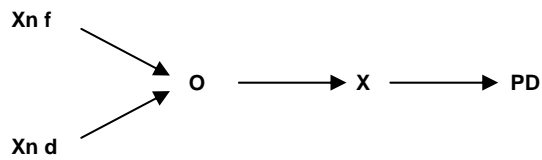
a) Mehlberg y Tsao, 1979



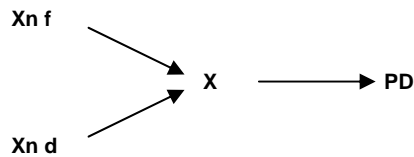
b) Conner, 1984



c) Maloney et al., 1986



d) Kim y Lee, 1987



e) Parajó et al., 1993b

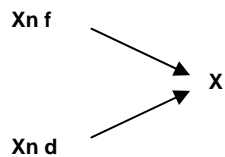
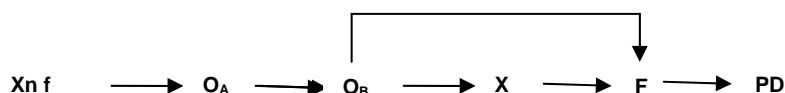


Figura 4. Modelos cinéticos para dos fracciones de xilano

Recientemente se han desarrollado modelos más complejos que permitan predecir la solubilización del xilano, incluyendo la formación de dos tipos de oligómeros, de bajo (O_B) y alto (O_A) peso molecular. En la figura 5 se muestran algunos de ellos.

a) Garrote et al., 2001



b) Garrote et al. 2002

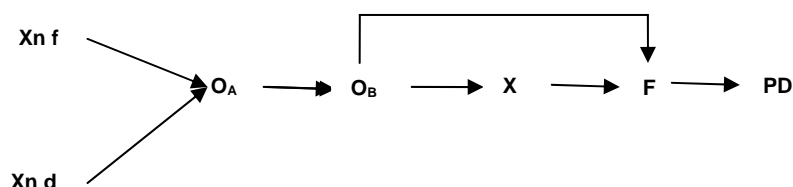


Figura 5. Modelos cinéticos con formación de oligómeros de alto y bajo peso molecular

- Formación y degradación de oligómeros: Como se comentó con anterioridad, es complicado formular un modelo que explique con rigurosidad el proceso de formación y degradación de oligómeros y no tiene una especial utilidad práctica a la hora de utilizar la cinética para diseño de procesos o cálculo de concentraciones, por lo que se debe buscar la aproximación más sencilla que se ajuste satisfactoriamente a los datos experimentales. La opción más sencilla es utilizar una única fracción de oligómeros, que se formarían a partir de las hemicelulosas y que se degradarían a monómeros, pero esta opción no es adecuada, como ya demostraron en 1986 Conner y Lorenz, al no predecir bien la evolución de la concentración de los oligómeros por lo que es poco utilizada. Varias aproximaciones se han usado con éxito: el uso de modelos de despolimerización (Lloyd and Wyman, 2003), uso de constantes cinéticas para la degradación de oligómeros a monómeros que varían a lo largo del tiempo (Vila et al., 2002, Conner et al., 1986), o considerar dos fracciones dentro de los oligómeros, las hemicelulosas se solubilizarían a oligómeros de alto peso molecular, que pasarían a oligómeros de bajo peso molecular y estos a monómeros (Garrote et al., 1999, Vila et al., 2002, Garrote et al., 2004). Las dos últimas suposiciones dan mejores resultados e implican el uso de parámetros cinéticos adicionales. En ocasiones se ha considerado la existencia de reacciones de degradación desde oligómeros de bajo peso molecular a furfural (Garrote et al., 2001).

- Formación y degradación de monómeros: Considera la degradación de xilosa y arabinosa a furfural. Dado que ambos monómeros pueden generar furfural, hay que tenerlos en cuenta conjuntamente. No hay evidencias experimentales para la degradación del ácido acético o los ácidos urónicos.

- Otros productos de descomposición: Realizando balances de materia para la arabinosa y xilosa a altos tiempos de reacción, se observa que la suma de ambas fracciones es menor que el contenido inicial de la materia prima, debido a las reacciones de descomposición a furfural.

- Tipos de reacción: Prácticamente todos los modelos cinéticos desarrollados para este tipo de tratamientos consideran reacciones pseudohomogéneas, irreversibles y de primer orden

1.3.5. Modelización cinética basada en factores de severidad.

El factor de severidad fue desarrollado por Overend y Chornet para obtener un modelo simple y una interpretación aproximada de la solubilización de las hemicelulosas (Overend and Chornet, 1987). Posteriormente fue adoptado para sistemas no isotermos o con presencia de catalizadores (Tortosa et al., 1995). Se trata de un parámetro comúnmente utilizado para medir la dureza de los tratamientos hidrolíticos, especialmente en los casos de autohidrólisis y explosión de vapor. La principal ventaja de su uso es la simplicidad de cálculo comparado con cinéticas convencionales. Su inconveniente se encuentra en su limitada capacidad de aplicación (sólo para reacciones simples) y en que debido a las suposiciones que se realizan, proporciona mayores errores que las cinéticas convencionales.

Los factores de severidad suponen que el sistema se comporta con cinéticas de reacción de primer orden, siendo la dependencia de las constantes tipo Arrhenius. Si se supone que un reactivo A participa en una reacción irreversible de primer orden del tipo:



Considerando una dependencia tipo Arrhenius se tiene que:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot C_A \quad (1)$$

donde C_A es la concentración del reactivo A, t es el tiempo, k_0 el factor preexponencial, E_a la energía de activación, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

Aplicando la serie de Taylor de dos términos a partir de una temperatura de referencia T_{REF} se llega a:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-k_{REF} \cdot R_0) \quad (2)$$

donde:

$$k_{REF} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T_{REF}}\right) \quad (3)$$

y para una operación no isoterma:

$$Ro = \int_0^t \exp\left(\frac{T(t) - T_{REF}}{\omega}\right) \cdot dt \quad (4)$$

donde:

$$\omega = \left(\frac{R \cdot T_{REF}^2}{Ea}\right) \quad (5)$$

La ecuación 4 es la expresión que define el factor de severidad.

En el caso de la solubilización de las hemicelulosas, la ecuación (1) puede ser fácilmente adaptada para tener en cuenta la existencia de dos fracciones, una reactiva y otra no reactiva, como es el caso desarrollado en este trabajo:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \alpha + \alpha \cdot \exp(-k_{REF} \cdot Ro) \quad (6)$$

donde α es la fracción susceptible de hidrolizarse del reactivo A.

En cinéticas convencionales, hay que considerar la conversión que se produce durante el período de calentamiento, por ello hay que tener en cuenta el perfil de calentamiento del reactor. De modo general habría tres fases bien diferenciadas: período de calentamiento, período isoterma y un último período donde hay un rápido enfriamiento.

1.4. Deslignificación mediante procesos organosolv

1.4.1 Antecedentes bibliográficos

A escala de laboratorio se han utilizado una gran variedad de disolventes orgánicos (procesos organosolv) para el pasteado de los materiales lignocelulósicos. Algunos de los procesos organosolv más comúnmente estudiados son:

- Acetocell: basado en el empleo de mezclas ácido acético-agua a temperaturas de 200°C (Norbert y Klaus, 1989).

- Acetosolv: utiliza mezclas ácido acético-agua-catalizador (Parajó et al., 1993a).

- ALCELL (“Alcohol Cellulose”): mediante etanol-agua (Williamson, 1987).

-ASAM (“Alkali-Sulfite-Anthraquinone-Methanol”): emplea mezclas de álcali (normalmente NaOH), Na₂SO₃, antraquinona y metanol (Kordsachia y Patt, 1987).

-ASAE (“Alkali-Sulfite-Anthraquinone-Ethanol”): emplea mezclas de álcali, Na₂SO₃, antraquinona y etanol (Sarkanen, 1990).

- Batelle-Geneva: mediante mezclas fenol-agua (Vega y Bao, 1989).

- Etilenglicol: mediante etilenglicol (Bouchard et al., 1990).

- Formacell: mediante mezclas ácido acético-ácido fórmico-agua (Nimz y Schöne, 1993).

- Milox: utiliza ácido fórmico y H₂O₂ en varias etapas (Poppius-Levlin et al., 1991).

- Organocell: proceso en dos etapas, la primera con metanol-agua y la segunda con metanol-agua-NaOH (Lindner and Wegener, 1988, Muurinen, 2000).

Entre los disolventes orgánicos habría que destacar alcoholes como el metanol, etanol, propanol e isopropanol, butanol y glicoles; ácidos orgánicos tales como el ácido acético y fórmico; fenoles y cresoles; acetato de etilo, aminas y óxidos de aminas, cetonas y dioxanos, etc, (Muurinen, 2000). Sin embargo, los elevados precios de los reactivos, la dificultad de recuperación de los mismos y en muchos casos su elevada toxicidad, han favorecido el uso de alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, principalmente metanol y etanol.

Ello ha propiciado el desarrollo de procesos organosolv con alcoholes alifáticos a nivel de planta piloto o a escala comercial, como el ALCELL, MD-Organocell y ASAE (Kirci et al., 1994) que utilizan etanol, y los procesos Organocell y ASAM que emplean metanol. Las condiciones de operación de alguno de ellos se recogen en la Tabla 4.

Proceso organosolv	Reactivos y condiciones de operación
ALCELL	Concentración etanol: 50%-v Hidromódulo: 6,8 L/kg Temperatura cocción: 195°C Tiempo cocción: 60 min
Asam	Carga química (como NaOH, % sobre madera seca: 15-25%) Ratio álcali (Na ₂ SO ₃ :NaOH/Na ₂ CO ₃): 85/15-70/30 Antraquinona: 0,05-0,10% Concentración metanol: 15-30% -v Hidromódulo: 3-5 L/kg Temperatura cocción: 170-180°C Tiempo cocción: 60-150 min
Organocell	NaOH (% sobre madera seca): 17-22% Antraquinona: 0,1% Concentración metanol: 25-30% -v Hidromódulo: 4,2 L/kg Temperatura cocción: 155-170°C Tiempo cocción: 60-120 min

Tabla 4. Condiciones de operación de los procesos ALCELL, Asam y Organocell (Alfaro, 2004)

Proceso ALCELL

El proceso ALCELL, que utiliza etanol al 50% -v, es uno de los más conocidos entre los que utilizan alcoholes sin catalizador (Ni et al., 1997) y del que existen plantas industriales. Las condiciones de operación habituales están en torno a los 195°C de temperatura, 60 minutos de tiempo de cocción y una relación líquido sólido de 6/1 a 7/1 (Stockburger, 1993).

Es un proceso apropiado para maderas frondosas (álamo temblón, arce y abedul) (Pye and Lora, 1991) y se han obtenido buenos resultados para materias no madereras como el bagazo y la paja de cereales, aunque con ciertos problemas por la presencia de grandes cantidades de sílice (Winner et al., 1997). Las pastas ALCELL tienen más alto contenido de α -celulosa y más bajo de hemicelulosa, en relación a las pastas kraft, proporcionando las ventajas de un mayor rendimiento y una menor pérdida de hemicelulosas en el refinado. Estas pastas también tienen menos rechazos, lo que puede ser debido a que la baja viscosidad del etanol-agua favorece su penetración en las astillas. Las pastas ALCELL, aún las de elevado índice kappa, se blanquean fácilmente con oxígeno, reduciendo el índice kappa en un 70% con poca pérdida de viscosidad (las kraft, bajo las mismas condiciones, pierden más del 50% de viscosidad). También las pastas ALCELL revierten menos el color que las kraft, debido a la menor cantidad de sustancias extraíbles en medio orgánico (Stockburger, 1993).

Pueden enumerarse una serie de ventajas de este proceso:

- Más económico que el proceso kraft para instalaciones medias y pequeñas.
- Consigue un buen grado de blancura para las pastas, competitivo con los obtenidos para pastas químicas convencionales.

- Menos contaminante que los procesos convencionales, sin malos olores y con menos efluentes y contaminantes.
- Se obtienen subproductos en mayor cantidad y calidad que en los procesos convencionales.
- Mejor aprovechamiento de la materia prima, por sus mayores rendimientos.
- Puede utilizarse con más éxito que el proceso kraft, en pequeñas fábricas para materias primas poco abundantes o en ampliaciones no muy elevadas y/o puntuales de producción.
- Requiere menos agua que el proceso kraft.

Y algunos inconvenientes:

- No se puede aplicar a maderas coníferas.
- Mayor coste de producción, debido a la carestía del etanol.
- Mayor coste de recuperación de subproductos.
- Requiere más energía externa que el proceso kraft.

Algunas de estas desventajas se pueden compensar con la venta de los subproductos (Stockburger, 1993, Creamer et al., 1997).

Proceso Organocell

El proceso MD-Organocell utiliza etanol y sosa y puede considerarse como complementario pero no competitivo del kraft, pudiendo sustituir a éste de forma prometedora, en países donde no existen fábricas kraft. Las ventajas de este proceso, con respecto al ALCELL, son que puede procesar maderas coníferas, como picea y pino, dando lugar a pastas más resistentes que las kraft, y que puede utilizarse para mezclas de maderas coníferas y frondosas, pero con el inconveniente de que se necesita recuperar la sosa, además del alcohol (Stockburger, 1993).

El proceso Organocell utiliza metanol en lugar de etanol, además de sosa y antraquinona en su segunda etapa (Hergert, 1998, Young, 1993). Unas condiciones típicas de operación incluyen del 17% al 22% de hidróxido sódico, 0,1% de antraquinona, concentraciones de metanol del 25%-v al 30%-v, hidromódulos en torno a 4 L/kg, temperaturas de 155°C a 170°C y tiempos de operación de 60 a 120 min (Stockburger, 1993). En la primera etapa, debido a la alta concentración de metanol, no se producen reacciones de condensación de la lignina, y en la segunda, donde la concentración de alcohol es baja, es la antraquinona añadida la que las evita (Leopold, 1993). El proceso Organocell se ha aplicado también a materiales agrícolas como la paja de trigo y el amaranto (Pekarovicova et al., 1999).

Proceso ASAM

Otro proceso muy extendido, incluso a nivel industrial, es el ASAM (sulfito alcalino-antraquinona-metanol), donde se combinan las acciones de la sosa, sulfito, antraquinona y metanol (Patt et al., 1998). Se utilizan cargas químicas del 15% al 25% de hidróxido sódico, relaciones de álcali ($\text{Na}_2\text{SO}_3:\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$) de 85/15 a 70/30, concentración de antraquinona del 0,05% al 0,1%, concentración de metanol del 15%-v al 30%-v, hidromódulo de 3 a 5 L/kg, temperatura de operación de 170°C a 180°C y tiempo de operación de 60 a 150 min (Stockburger, 1993). Podría no considerarse como un proceso propiamente organosolv, sino más bien como un proceso al sulfato modificado, ya que utiliza prácticamente los mismos reactivos que el proceso kraft a los que se añaden el metanol y la antraquinona, siendo los compuestos inorgánicos los principales responsables de la deslignificación. En este proceso se obtienen pastas aproximadamente similares a las kraft en cuanto a resistencia, pero con una blancura similar a las pastas al sulfito. El empleo de este proceso añade las siguientes ventajas a los procesos ALCELL y Organocell (Obracea et al., 1994).

Una mayor longitud de ruptura y un mantenimiento de la resistencia a la tracción. En general, las propiedades de las pastas pueden compararse con las kraft.

Utiliza los mismos equipos y reactivos que el proceso al sulfito, con un equipo adicional para la recuperación del metanol.

Las pastas crudas son más brillantes y limpias.

También tiene algunos inconvenientes:

Opera a temperaturas y presiones elevadas.

Tiene más coste de capital.

Requiere mucha cantidad de sulfito sódico.

La recuperación de reactivos es más compleja que en el proceso kraft, necesitando un sistema de recuperación del metanol y una unidad de conversión de los sulfuros a sulfitos.

Para los casos del pino, abeto y haya, las pastas obtenidas por el método ASAM tienen mayor rendimiento y menor índice kappa, son más fáciles de blanquear y sus propiedades mecánicas son aproximadamente iguales o superiores a las kraft (Sixta, 1998).

Una modificación del proceso ASAM que sustituye el metanol por etanol es el proceso ASAE. Las condiciones óptimas de operación con este proceso para el pino son 20% de sulfito y 50% de etanol durante 150 minutos a temperatura elevada, resultando que el rendimiento, viscosidad, blancura y propiedades mecánicas (excepto longitud de ruptura) de las pastas son mayores que las correspondientes a pastas al sulfato (Kirci et al., 1994). Este proceso ha sido también utilizado con los tallos de algodonera (Kirci et al., 1997).

Procesos como el ASAM, ASAE y Organocell se han desarrollado para poder deslignificar con éxito tanto maderas duras como blandas, sin embargo presentan el inconveniente de la dificultad en la recuperación de los reactivos, que es tan compleja o más que en el proceso kraft y en contraste a la relativa facilidad de la recuperación en un proceso ALCELL, tal y como puede observarse en la figura 6. Las ventajas ambientales de estos procesos frente al kraft son que no generan emisiones sulfurosas y que las pastas presentan mayor blancura inicial, lo que permite blanquearlas con secuencias de blanqueo totalmente libres de cloro.

Procesos autocatalizados con etanol

Los procesos autocatalizados de cocción con etanol son muy adecuados para tratar maderas duras y plantas anuales (Zommers et al., 1995) y son compatibles con el aprovechamiento de diversos subproductos como ligninas y compuestos orgánicos como azúcares, furfural y ácido acético (Oliet, 1999, Garrote et al., 2003). En este sentido se considera que la viabilidad económica de estas técnicas requiere la comercialización de los subproductos durante el proceso (McDonough, 1993).

El término autocatalizado en las cocciones con etanol-agua se refiere a que no se utiliza ningún aditivo, ya que se considera que el ácido que libera la madera como consecuencia de la hidrólisis de las hemicelulosas actúa como catalizador en las reacciones de deslignificación. Durante la cocción disminuye el pH debido a la liberación de ácido acético por desacetilación de madera (Goyal et al., 1992) y de ácido fórmico por degradación de polisacáridos. Para las lejías negras de las cocciones autocatalizadas con etanol, la cantidad de ácido fórmico liberado a la lejía durante la cocción es muy pequeña (Girard y Van Heiningen, 1997).

Relativo a los contenidos de ácidos en el licor resultante de una cocción con etanol, se encontró a los ácidos acético y fórmico como los principales responsables de la disminución del pH del licor y son los que autocatalizan la deslignificación del proceso. También fueron detectadas trazas de ácido glicólico, láctico, fumárico y levúlico, hidroximetilfurfural y furfural. El principal origen de estos compuestos es, probablemente, la hidrólisis de los polisacáridos de las materias primas.

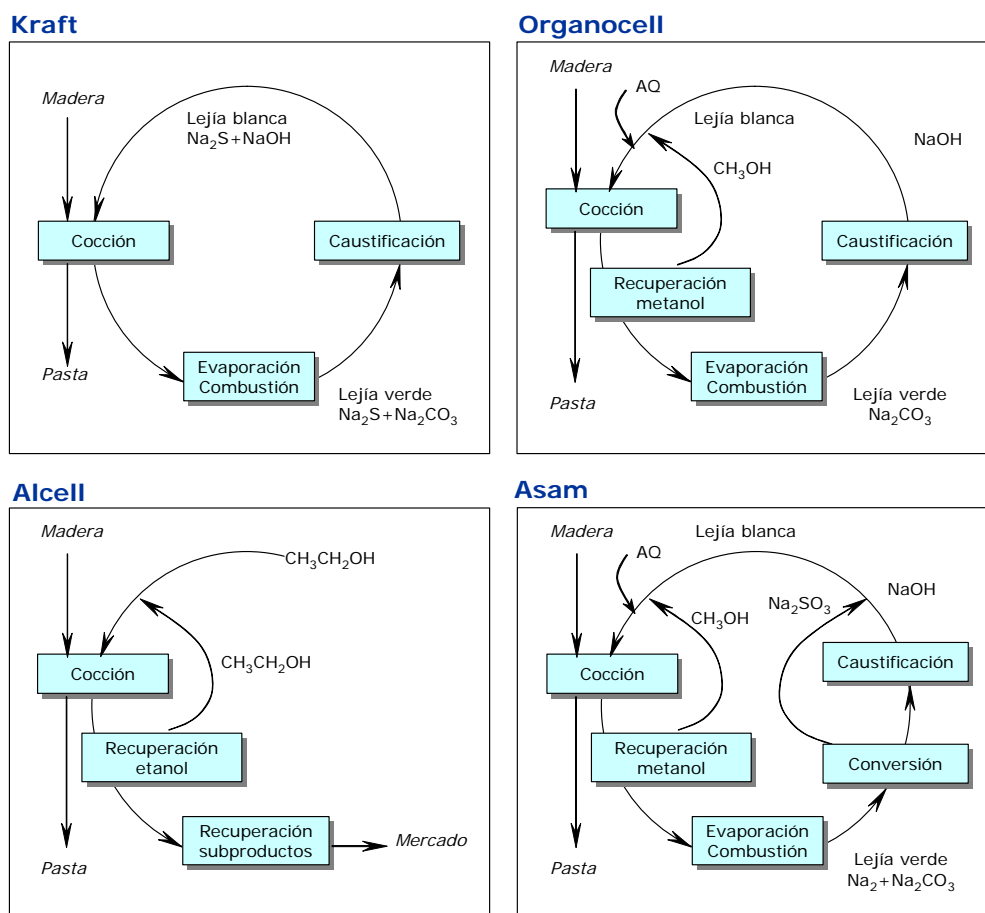


Figura 6. Ciclos de recuperación de reactivos en procesos kraft y organosolv (Alfaro, 2004)

La idea de que el ácido acético es el principal precursor en la deslignificación en los procesos de cocción autocatalizados ha sido cuestionada por Girard y Van Heiningen (1997). A partir de experimentos realizados con abedul en los que se varió la concentración del ácido acético en los licores de cocción, no se observaron cambios significativos en los niveles de deslignificación. Por tanto, la deslignificación sería el resultado de la hidrólisis no catalizada de los enlaces éter de la lignina, sirviendo el etanol para disolver los fragmentos de lignina. La deslignificación estará afectada principalmente por la concentración de agua en el licor y la temperatura de cocción más que por la acidez del licor como consecuencia de la presencia de ácido acético. Sin embargo, la presencia de ácidos mucho más fuertes da lugar a niveles de deslignificación mayores debido a su contribución a la hidrólisis ácida.

1.4.2. Deslignificación con alcoholes de maderas duras o frondosas

Las maderas duras han sido las materias primas más adecuadas para su deslignificación con métodos organosolv. En general, las propiedades de resistencia de las pastas al etanol de frondosas son inferiores que las de las pastas kraft y similares a las de las pastas al bisulfito; sin embargo, optimizando las condiciones de operación, pueden alcanzarse resistencias similares a las kraft.

Las pastas de *Eucalyptus globulus* (una de las especies más estudiadas dado su interés para la industria de pasta y papel) obtenidas utilizando etanol-agua son más fáciles de refinar que las kraft. Las pastas crudas tienen unas propiedades físicas mayores que las kraft, pero al refinar ambas pastas los valores de las propiedades físicas son menores en las tratadas con etanol-agua, del mismo orden que las obtenidas en el proceso al bisulfito. Concretamente, en ensayos realizados con temperaturas de operación entre 165°C y 180°C, concentraciones de etanol del 50% en volumen y tiempos de operación entre 15 min y 180 min, se consiguen rendimientos en pasta por encima del 61% y contenidos en lignina residual entre 9,8 y 21,7%. En comparación con una pasta al sulfato en condiciones equivalentes de pasteo y sin refinar (longitud de rotura de 1,3 km) se obtienen longitudes de rotura entre 1,4 y 1,7 km, aunque refinada a 43°SR la pasta al sulfato tiene una longitud de rotura de 7,8 km y las pastas al etanol oscilan entre 4,3 y 4,9 km (Pereira et al., 1986).

Con un desfibrado posterior a la cocción en disolución de hidróxido sódico y lavado con agua pueden obtenerse también rendimientos útiles por encima del 56% con aceptables índices kappa (Sarkanen, 1990) y viscosidades de 1030 mL/g utilizando cocciones a 185°C durante 110 minutos y 50%-v de etanol-agua. Para el álamo se encuentra que la mayor selectividad corresponde a una concentración de etanol del 60%, un tiempo de 210 minutos y una temperatura de 195°C, obteniéndose pastas con propiedades similares a pastas semiquímicas de maderas frondosas (Sierra-Alvarez y Tjeerdsma, 1995). También sobre álamo temblón, el proceso de explosión con etanol con las etapas de pretratamiento con etanol-agua, cocción en fase vapor a alta temperatura y corto tiempo, descompresión y refinado, da lugar a pastas de rendimiento muy elevado, de las que se obtienen papeles con buenas propiedades (Ahmed et al., 1994).

Para el caso de mezclas de maderas frondosas (abedul, arce y álamo), la deslignificación aumenta al disminuir la concentración de etanol, dentro del intervalo de 50-70%, y al aumentar la relación líquido/sólido. Las extensiones de la deslignificación y de la degradación de la holocelulosa están relacionadas con la concentración de H^+ , encontrándose una selectividad óptima, en términos de deslignificación y de viscosidad de las pastas, cuando la concentración de etanol es del 60%. El rendimiento y los contenidos de lignina y de pentosanos disminuyen al aumentar el tiempo de proceso, mientras que la α -celulosa permanece prácticamente invariable, aunque se afecta también negativamente, como lo demuestra la disminución de la viscosidad, si la concentración de etanol disminuye y el tiempo

de proceso aumenta, lo que se debe a una despolimerización pero sin disolución de las moléculas hidrolizadas (Goyal et al., 1992).

Se han descrito también experiencias que someten la madera de eucalipto a un tratamiento de autohidrólisis con agua previo al proceso de pasteado con etanol agua. El objetivo es valorizar la fracción líquida del proceso hidrotérmico, rica en oligosacáridos, sin degradar excesivamente el residuo sólido fibroso que se destinaría a deslignificación para obtención de pasta celulósica. Con un tratamiento hidrotérmico a 185°C, pueden obtenerse pastas mediante pasteos con etanol con rendimientos e índices kappa comparables a los que se obtendrían sin el tratamiento de autohidrólisis y con una temperatura de operación en el pasteo sensiblemente inferior (Garrote et al., 2003).

1.4.3. Deslignificación con alcoholes de maderas blandas o coníferas

Las maderas de coníferas sometidas a procesos organosolv presentan menores niveles de deslignificación que las frondosas, requiriendo temperaturas más altas de cocción y presencia de aditivos. La mayoría de los trabajos han utilizado el pino, abeto, alerce y píceas, obteniéndose pastas de peor calidad respecto de las pastas kraft para el mismo material (Sundquist et al., 1988). En general, con los procesos organosolv no es posible obtener pastas de coníferas con índices kappa aceptables (Cronlund y Powers, 1992).

Una de las posibles explicaciones que puede contribuir a este comportamiento diferencial entre las maderas de frondosas y coníferas, especialmente en condiciones ácidas, se debe a la mayor longitud de fibra de las coníferas, con una estructura más entrecruzada, menor densidad de la madera y mayor proporción de lignina. Desde un punto de vista químico, puede afirmarse que las ligninas de las maderas blandas están formadas por un 85 - 90% de unidades aromáticas de guayacol, en tanto que en la lignina de las maderas duras se reparte por igual en unidades de guayacol y siringilo (Casey, 1990). Esta diferente composición puede influir en el comportamiento que presentan los dos tipos de maderas cuando son tratadas con vapor de agua o agua caliente a presión. La lignina de las maderas blandas es más insoluble debido a la mayor proporción de guayacol y la mayor resistencia de este componente a la solubilización comparado con las unidades siringilo de la lignina de las maderas duras (Raymond y Masood, 1997). La dificultad de deslignificación de las coníferas ha propiciado el abandono de pasteos autocatalizados con etanol para maderas blandas, siendo mayor la experimentación enfocada a la utilización de diversos catalizadores como el sulfato de aluminio, sulfito sódico, hidróxido sódico y antraquinona en el pino, y cloruro cálcico, hidróxido sódico, carbonato sódico, antraquinona, ácido acético y sulfuro sódico para las píceas (Oliet, 1999).

En procesos con metanol, al comparar la deslignificación de píceas con etanol, en condiciones básicas (con sosa y antraquinona), ácidas (con cloruro cálcico) y neutras, se encuentra que el rendimiento es mayor para los procesos básicos, sobre todo si se emplea metanol, pero ligeramente más bajo que el correspondiente a las pastas kraft. En el caso de

utilizar el metanol, sin embargo, la cantidad de incocidos es mayor (Lönnberg et al., 1987). La adición de metanol en un proceso kraft disminuye las necesidades de sulfidez mejorando la deslignificación y el rendimiento pero afecta significativamente a las propiedades físicas del papel si no se utiliza además, antraquinona (Leduc et al, 2003).

1.4.4. Deslignificación con alcoholes de materiales lignocelulósicos alternativos a las especies madereras tradicionales

Se constata una tendencia creciente de aplicación de procesos organosolv con etanol para materiales alternativos a las maderas convencionales, entre los que se encuentran residuos agrícolas o agroindustriales como el bagazo, pajas de diversos cereales, tallos de algodón, etc, y plantas anuales de tipo herbáceo como la hierba elefante, carrizos, cáñamo, etc. En general, los residuos agrícolas y/o las plantas herbáceas, en términos de desfibrado y deslignificación, pueden ser más fáciles de tratar que la madera, siendo uno de los principales inconvenientes su elevado contenido en sílice, que además de incorporarse al efluente (Nimz y Casten, 1985), afecta tanto a la calidad de las pastas como a la recuperación del disolvente (Sundquist et al., 1988).

A continuación se realiza una breve revisión de las principales materias sobre las que se ha estudiado el proceso de deslignificación con alcoholes:

Bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.): está constituido por el residuo que queda de la caña de azúcar después de ser sometido al proceso de extracción del azúcar. Cuando este residuo sale de la fábrica presenta una humedad del 50-55%, y contiene un 45-54% de fibra útil y un 50-55% de cascarilla que debe ser eliminada tanto para mejorar la blancura y resistencia de la pasta como para ahorrar productos químicos durante la cocción (Fernández-Rodríguez, 1996).

El bagazo es el material no maderero más investigado y utilizado con procesos organosolv. En diversos estudios (Lora, 1992) se han ensayado condiciones de operación autocatalizadas con concentraciones de etanol entre el 50 y 70%, temperaturas de cocción entre 150 y 200°C, tiempos de operación de 15 a 120 minutos y relaciones líquido/sólido de 6/1 a 10/1. Aunque los rendimientos encontrados están dentro de márgenes aceptables (43% al 63%), los índices kappa mínimos obtenidos o bien el contenido residual de lignina en la pasta son elevados incluso en los ensayos en condiciones más severas. La presión tiene un efecto positivo en estos procesos, pues aumenta la degradación de las hemicelulosas y de la lignina sin degradar la celulosa (Gonçalves y Ruzene, 2003). No obstante con el bagazo de la caña de azúcar se han obtenido pastas ALCELL blanqueadas con propiedades físicas comparables a las pastas convencionales de maderas duras (Lora, 1992 y Winner et al., 1997). Asimismo, el bagazo ha dado muy buenos resultados con otros procesos organosolv como el ASAM donde, con tiempos de cocción de 30 a 120 min y temperaturas de 150 a 190°C, se han obtenido pastas celulósicas con índices de tracción y estallido de las hojas de papel superiores a las obtenidas por proceso kraft (Nada et al., 1998).

También se ha ensayado un proceso organosolv multietapa para el bagazo, según el cual, es cocido en una mezcla de etanol agua a una temperatura de 175-185°C. La pasta resultante es sometida a una serie de cuatro etapas de extracción con álcali-oxígeno, obteniéndose pastas con altos rendimientos y propiedades de resistencias aptas para papel de periódico (Sanjuán y Gómez, 1991).

No se obtuvieron tan buenos resultados para el bagazo sometido a pasteo etanol-sosa. A temperatura de cocción de 100°C durante 360 minutos, concentración de etanol 10-50% en volumen y relación líquido/sólido 10/1, el rendimiento de la pasta fue del 34-37% con porcentajes de lignina del 13-15% (Helmy y Abou-State, 1994).

Las pastas obtenidas por procesos al etanol del bagazo presentan un efecto protector de la fibra en blanqueos posteriores, cuando se utilizan enzimas. Se han detectado incrementos de la viscosidad de hasta un 40% después de un tratamiento de 8 horas con xilanasa Catarzyme HS (Moriya et al, 2005). Este efecto de la enzima también es positivo sobre el índice kappa y aún más con los tratamientos alcalinos posteriores al tratamiento enzimático (se señalan descensos desde 35,5 a 13 en el índice kappa con un muy leve descenso de la viscosidad) (Ruzene y Gonçalves, 2003).

Paja de cereales: es una de las principales materias primas no madereras utilizadas a nivel mundial en la elaboración de pastas papeleras (Pande, 1998). El trigo, centeno y avena son los cereales que proporcionan las mayores cantidades de paja, aunque en países como India se utilizan otras especies como la paja de arroz (Guha et al., 1987).

La designificación de paja, utilizando como medio de cocción etanol-agua, ha sido el proceso más estudiado por diversos autores. Con pasteos al etanol se pueden obtener buenos rendimientos y pastas con resistencias aceptables, aunque la lignina residual en la pasta presenta valores elevados (El-Sakhawy et al., 1996) que pueden ser debidos a la realización de lavados poco eficientes de las pastas. Jiménez (1999) propone como condiciones óptimas de operación, dentro de los rangos estudiados: temperatura de cocción de 190°C, tiempo de cocción de 120 min y una concentración de etanol/agua en volumen del 80%, obteniéndose pastas con rendimiento del 40%, y contenidos en holocelulosa del 92,3%, en α -celulosa del 46,3% y en lignina en la pasta de 7,8%.

Los resultados de resistencia de las pastas de paja de trigo al etanol pueden ser sustancialmente mejorados cuando se somete a refino (Jiménez et al., 2004a), alcanzándose longitudes de rotura de hasta 6276 m.

En otros casos, a las lejjas de cocción con etanol se les ha añadido aditivos o catalizadores. Por ejemplo, con sosa se consigue una reducción del contenido final de lignina en las pastas obtenidas, así como una disminución de las temperaturas y tiempos de cocción necesarios en los pasteos (El-Sakhawy et al., 1996). Con etilendiamina se han obtenido pastas de paja de arroz con satisfactorias propiedades de resistencia en cocciones agua/etanol 1:1 y etilendiamina (6%-v) a 120°C con rendimientos en pasta del 51% y números kappa próximos a

23 (Guha et al., 1987). Otros catalizadores utilizados en procesos organosolv con etanol para paja de cereales han sido bisulfato sódico, carbonato sódico (Hultholm et al., 1998) y ácido sulfúrico (Sun et al., 1997).

También se ha estudiado el pasteado con etanol en otros trabajos como Lawther et al. (1996) o Sidiras y Koukios (2004), Jiménez et al. (1997b) utilizaron metanol para el pasteado de paja de trigo.

Con paja de arroz, se han obtenido pastas al etanol operando con temperaturas entre 195°C y 210°C, relación líquido/sólido 10/1, concentración de sosa (como catalizador) del 1%, tiempos de operación entre 150 y 180 minutos y concentraciones de etanol entre 40% y 65%, obteniéndose elevados rendimientos (58%) y valores óptimos de longitud de rotura e índice de reventamiento de 4684 m y 31 kN/g respectivamente (Navee-Ardeh et al., 2004 y Tjeerdsma et al., 1994).

Cáñamo (*Cannabis sativa* L.): es una planta anual que alcanza unos 4 m de altura y que puede producir entre 12-14 t/(ha·año), de las cuales entre 10-12 toneladas pueden aprovecharse como material fibroso (Zommers et al., 1985). La composición química de las fibras de la médula son parecidas a las de las maderas duras, y por tanto, es esperable que el proceso autocatalizado con etanol pueda dar buenos resultados (Goyal et al., 1992).

Zommers (1985) y Tjeerdsma (1994), ensayaron diversas condiciones de operación sobre distintas fracciones (médula, floema) y el tallo entero del vegetal. Con temperaturas de operación de 195°C, tiempos de operación de 30 a 180 minutos, concentraciones de etanol entre 40%-v y 80%-v y relaciones líquido/sólido entre 7/1 y 16/1, obtuvieron pastas celulósicas de médula de cáñamo con rendimientos entre 44,2% y 55,2% con unos índices kappa entre 31,1 y 63,6. Las características físicas de las hojas de papel obtenidas estuvieron en los intervalos de: índice de tracción entre 48,7 Nm/g (tallo entero) y 87,4 Nm/g (médula); índice de estallido entre 2,7 kPa·m²/g (tallo entero) y 4,6 kPa·m²/g (médula) e índice de desgarró entre 3,1 mN·m²/g (médula) y 28,8 mN·m²/g (floema). Todas ellas previa retirada de incocidos y sin refinar. Tjeerdsma (1994) aplicó un modelo que predice el índice kappa, rendimiento y grado de polimerización de las pastas en función de la temperatura, tiempo, relación líquido/sólido, concentración de etanol y pH .

Estas pastas son muy sensibles al refino, puesto que el mero hecho de desintegrar y eliminar rechazos hace que el grado de refino de las pastas se incremente de 36°SR a 52°SR. Esta sensibilidad al refino también se ha observado en la paja de trigo y en la médula de kenaf (Khristova et al., 2002). A la vista de los resultados con la médula del cáñamo se podrían utilizar las pastas sin refinar. En general, e independientemente de que el índice de desgarró sea muy elevado, el resto de las propiedades físicas de las fibras del floema son inferiores a las de la médula, pudiendo tener su explicación en la propia estructura de las fibras. Los resultados parecen indicar que para este material sería más adecuado un proceso mecánico o químico.

Con tallos de cáñamo también se han alcanzado buenos resultados por aplicación de pasteos al etanol, alcanzándose números kappa de 25 y rendimientos de 59%, para un tiempo de operación de 2,5 horas a temperatura de 195°C, relación líquido/sólido de 9 y 60%-v de etanol. Las propiedades de resistencia de las hojas están próximas a las pastas químicas de las maderas duras; sin embargo, se considera que para optimizar el proceso lo más adecuado es separar los dos tipos de fibras a pesar de los problemas técnicos y de operación que ello conllevaría (Zommers et al., 1995).

Hierba elefante (*Miscanthus sinensis Anderss*): pertenece a la familia de las gramíneas y se caracteriza por su elevada producción con rendimientos en materia seca que pueden llegar de 30 a 35 t/(ha·año) (Oggiano et al., 1997).

Se han realizado estudios de obtención de pasta celulósica con este material en pasteos con etanol y etanol-sosa (Thykeesson et al., 1998). Los rendimientos obtenidos son similares con ambos sistemas de pasteo (55,9% y 56,7% respectivamente), sin embargo se produce una apreciable disminución del número kappa (74,8 y 22 respectivamente) y una mejora de las propiedades físicas (índice de tracción de 41 kN·m/kg 73 kN·m/kg respectivamente) de las hojas cuando se utiliza sosa en el proceso. También se han hecho estudios utilizando un proceso alcalino con metanol y antraquinona orientados a la determinación de las condiciones de operación que permitiesen una mejor conservación de las propiedades mecánicas de las fibras y su estabilidad termal con vistas no solo a la producción de pasta celulósica, si no también a materiales termoplásticos reforzados con fibras (Lundquist et al., 2004).

Carrizo (*Phalaris arundinacea L.*): hierba perenne rizomatosa perteneciente a la familia de las gramíneas, que presenta un rendimiento en materia seca en torno a 8 t/(ha·año), con rendimientos estimados en pasta de 4,0 t/ha/año (Atchinson y McGovern, 1993). Esta especie está siendo especialmente valorada en los países nórdicos, donde se la considera una interesante fuente sostenible de fibras cortas para la industria de la pasta y el papel (Finell, 2003), pudiendo servir para complementar materias primas como el abedul (Paavilainen et al., 1999).

No toda la planta es aprovechable para hacer pasta de papel. Las hojas y hojas en vaina que envuelven los tallos no son aptas y se tienen que eliminar mediante un fraccionamiento mecánico en seco, del que se obtienen rechazos que pueden ser aprovechados para producir biofuel (Olsson et al., 1994).

En este material se ha observado la gran influencia que tiene la época de recolecta sobre la calidad de las pastas, habiéndose comprobado el interés de retrasar las cosechas hasta un año después del periodo de crecimiento para que disminuya el contenido mineral del material y alcance la suficiente sequedad para poder ser almacenado en óptimas condiciones (Landström et al., 1996).

Podas de olivo: España produce una gran cantidad de podas de olivo que pueden ser utilizadas para la fabricación de pasta de papel. Esta posibilidad, ha sido estudiada por Jiménez et al. (2001), ensayando procesos con intervalos de operación de temperatura de 150 a 200°C, tiempo de operación de 30 a 120 min y concentración de etanol de 50 a 80%-v llegando a obtener elevadas deslignificaciones (contenido residual de lignina en pasta del 7,2%) y contenidos en holocelulosa y α -celulosa (88,8% y 46,9% respectivamente) con rendimientos del 37,6%. También se ensayaron procesos con etilenglicol (Jiménez et al., 2004b) y mezclas con eucalipto de las pastas procedentes de procesos etanol agua concluyéndose que puede obtenerse papel de características físicas aceptables con un ahorro sustancial en los costos energéticos del refinado respecto a la utilización de eucalipto únicamente (Mutje et al., 2005).

Yute: Sahin (2003) realizó un estudio comparativo de los procesos al etanol, etanol-álcali y álcali para obtención de pastas celulósicas a partir de fibras de yute operando a 175°C de temperatura, relación líquido/sólido de 7/1, concentración de etanol del 50%-v, concentración de sosa del 20%, refinando hasta 300 mL CSF y variando los tiempos de operación entre 45 y 150 minutos. La adición de etanol mejoró la deslignificación, haciéndola más rápida y selectiva, en comparación con los pasteos realizados únicamente con álcali. Los índices kappa variaron en los intervalos: 66-69, 50-78 y 29-64 en los procesos al etanol, sosa y etanol-sosa respectivamente. La longitud de ruptura también mejoró con la adición de etanol, con unos intervalos de variación de: 2,6 km a 3,4 km; 3,0 km a 5,1 km y 4,7 km a 6,8 km en los procesos al etanol, sosa y etanol-sosa respectivamente.

Palma de aceite (*Elaeis Guineensis*): es una palma tropical de porte arbóreo, de cuyos frutos se obtiene el aceite de palma. El aceite se extrae tanto de la pulpa de los frutos como de las semillas. La palma de aceite es originaria de África siendo el mayor productor y exportador mundial de aceite de palma Malasia que produce cerca del 50% del aceite de palma mundial (Hunt, 2004).

Se han realizado digestiones con etanol de los racimos vacíos de los frutos de la palma aceitera a temperaturas entre 165-180°C durante 2 horas, relación líquido/sólido de 10/1 y proporciones de etanol de 50% en volumen (Aziz et al., 2002). Asimismo se ha estudiado la presencia de catalizadores como el ácido clorhídrico y la sosa, que inciden en la mejora del rendimiento de las pastas. Sin la presencia de ácidos y a temperatura de 165°C la cocción del material es incompleta, apareciendo gran cantidad de materias fibrosas intactas. Sin embargo, los análisis químicos de las pastas obtenidas con ácidos muestran una peor calidad de las mismas con mayores contenidos de lignina y menor presencia de holocelulosa y α -celulosa.

Otras condiciones ensayadas para los racimos de los frutos de la palma fueron: temperatura de 175°C, temperatura de cocción de 2 horas y un 10% de hidróxido sódico. con las que se obtuvieron pastas con los contenidos más bajos de lignina y altos de holocelulosa, 8,2% y 91,8% respectivamente. El máximo contenido en α -celulosa (64,3%) también se obtuvo en estas condiciones.

Podas de tagasaste (*Chamaecytisus Proliferus ssp. Palmensis*): El tagasaste es una leguminosa arbustiva endémica de las Islas Canarias (Ortega et al., 2000). Es un vegetal frugal que puede crecer en condiciones rigurosas y potencialmente favorecedor de la recuperación de suelos degradados por su carácter leguminoso. Su principal aplicación es la alimentación de ganado por su elevado rendimiento en forraje nutritivo. La poda periódica, necesaria para el rebrote de nuevo forraje, se ha utilizado a escala de laboratorio, para la obtención de pasta celulósica con procesos a la sosa y etanol-agua (Díaz et al., 2004).

Por aplicación de un proceso de cocción al etanol a temperaturas de operación entre 170°C y 200°C, tiempo de operación de 45 a 135 minutos y concentración de etanol entre 20%-v y 70%-v, se detectaron rendimientos entre el 31,6% y 48,3%, índices kappa entre 38,5 y 78,4 e índices de tracción entre 3,44 kN m/kg y 9,6 kN m/kg de las pastas sin refinar (Díaz et al., 2004 y López et al., 2004), inferiores pero comparables a los obtenidos con eucalipto en condiciones similares, de 15 kN m/kg.

Sarmientos de vid y tallos de algodonera: Han sido ensayados para la obtención de pasta celulósica utilizando distintos procesos, como kraft, sosa y procesos organosolv con etanol y etilenglicol. En todos los casos, los rendimientos y contenidos en celulosa de las pastas de sarmientos de vid son bajos, requiriéndose la necesidad de un refinado de las pastas para mejorar sus características físicas (Jiménez et al., 2004c).

Con tallos de algodonera, se han obtenido pastas de calidad aceptable en cocciones con etanol operando con concentraciones de etanol entre el 30%-v y el 60%-v, temperaturas entre 170°C y 200°C, tiempos de cocción entre 60 y 300 minutos y relaciones líquido sólido entre 5/1 y 10/1. Los rendimientos oscilaron entre el 43% y 57% y los índices kappa entre 17 y 22 (El-Sakhawy et al., 1995).

1.4.5. Obtención de pasta celulósica a partir de *Arundo donax L.* y *Paulownia fortunei*.

En lo que sigue se ofrece una revisión algo más exhaustiva de las dos materias primas que han constituido el principal motivo de estudio de este trabajo de Tesis Doctoral, *Arundo donax* y *Paulownia fortunei*. Por seguir la línea expositiva se comentan aquí, además, algunos resultados propios como si de información bibliográfica se tratase. Aunque dichos resultados están publicados en los artículos de los apéndices, los aspectos sobre caracterización de la materia prima aparecen más inconexos, otra razón por la cual, se ha preferido su inclusión en este apartado.

Arundo donax L. es vegetal robusto y perenne, con ramas gruesas y cortas; puede crecer hasta 6 metros de altura muy rápidamente. Es una planta muy adaptable a distintos suelos, lo que la posibilita para su uso industrial. Crece mejor a lo largo de los ríos u otros sitios húmedos. Puede tolerar precipitaciones anuales entre 3 a 40 L, temperaturas anuales entre 9 to 28.5°C y pH entre 5.0 a 8.79 (Duke, 1979). De acuerdo con Duke (1981) su productividad varía entre 10 a 59 t/ha.

Su hábitat se encuentra en terrenos pantanosos, márgenes de acequias y campos de drenaje. Es nativa del centro de Asia y está extendida por toda la región mediterránea. Sus aplicaciones son diversas como construcción y cestería. También tiene efectos medicinales por ser diurética y lactífuga, y como especie forrajera provee de alimento al ganado cuando escasean plantas de similar aptitud.

La longitud de fibra es aproximadamente de 1 a 1,8 mm, comparable con las especies de frondosas, pero inferior a la longitud de fibra típica de las coníferas, de 3,5 a 6,0 mm. Sin embargo la relación longitud-diámetro en el *Arundo donax* (75:1) sí es del mismo orden que la de las coníferas (100:1).

%celulosa	%pentosa	%lignina	%cenizas	%solubles alcohol-benceno	Referencias
42,8	33,6	9,4	7,4		Raitt, 1913
40,1-44,4	22,7-27,5	23,4-24,4	3,8-4,8	10,7-11,9	Tomeo et al, 1947
	24,3	16,4	2,9		Jayme et al, 1948
58,0	18,4	22,0	3,6	6,8	Bhat y Virmani, 1951
43,8 (α -celulosa)	20,8	22,4	2,5		Kocevar y Javornik-Kosler, 1956
35,1		23,0		9,1	Caparrós et al., 2006

Tabla 5: Composición química del *Arundo donax*.

En la tabla 5, aparece la composición química del *Arundo donax*, obtenida por distintos autores que utilizaron diferentes métodos de análisis. Bhat y Virmani (1951) obtienen el contenido más alto en celulosa (58%), empleando el método de Cross y Bevan, comparable al contenido en celulosa que se obtiene de las especies madereras (50-60%) utilizando dicho método.

La fácil adaptabilidad a las diferentes condiciones ecológicas (Perdue, 1958), la elevada producción de biomasa y la disponibilidad para cultivo intensivo (Vecchiet et al., 1996), combinado con una composición química apropiada hace que el *Arundo donax* sea una especie muy atractiva para la producción de pasta de papel como alternativa a la fuente de fibras tradicionales.

Utilizado como materia prima en procesos de pasteado y para evaluar el efecto del medio alcalino, concentración de disolvente orgánico (etanol) y relación líquido/sólido sobre los principales carbohidratos constituyentes del *Arundo donax*, Shatalov et al. (2002), realiza diferentes ensayos de pasteo aplicando las siguientes variables de operación: relación etanol/agua (20-60%V/V), álcali activo (5-25% NaOH) e hidromódulo (5/1-8/1 mL/g). Permaneciendo constantes en todo momento la temperatura (140°C) y el tiempo de cocción (180 minutos). En estos procesos, es conocido, que durante esta deslignificación alcalina, los

polisacáridos están sometidos principalmente a dos reacciones de degradación, causadas por la acción de los iones hidróxidos a elevada temperatura: “peeling” y la hidrólisis alcalina (Rydholm, 1965). Sin embargo, en la tabla 6 puede observarse como la adición de etanol en produce ese efecto positivo de prevenir la degradación de los carbohidratos. Con el aumento de la concentración de etanol, el xilano, la principal hemicelulosa constitutiva del *Arundo donax* aumenta su proporción, mientras el resto minoritario de los polisacáridos no celulósicos se preservan.

	0%	20%	30%	40%	50%	60%
Glucano	30.50	30.18	30.46	31.19	30.70	29.83
Xilano	8.10	8.57	10.23	11.40	12.03	12.13
Arabinosa	0.62	0.62	0.72	0.81	0.88	0.89
Manosa	0.12	0.18	0.20	0.19	0.19	0.21
Galactosa	0.10	0.10	0.11	0.12	0.14	0.14

Tabla 6. El efecto de la concentración de etanol sobre los carbohidratos no celulósicos bajo condiciones de operación 140°C, 180 minutos y 25% de NaOH.

La viscosidad intrínseca de la pulpa aparece directamente proporcional al contenido de disolvente orgánico (etanol), debido a la inhibición de las reacciones de escisión sobre las cadenas intermoleculares de celulosa, causadas por la hidrólisis alcalina. Por tanto, conforme aumenta la concentración de etanol, aumenta la viscosidad intrínseca de la pasta .

	Carga De álcali			
	5%	15%	25%	35%
Glucano	31,54	31,29	32,35	32,17
Xilano	16,91	12,41	12,30	11,48
Arabinosa	1,52	1,08	0,96	0,83
Manosa	0,22	0,21	0,20	0,21
Galactosa	0,35	0,14	0,13	0,11

Tabla 7: Efecto del medio alcalino en los carbohidratos bajo condiciones de operación 140°C, 3 h, EtOH/H₂O:40/60

Como se puede observar en la tabla 7, el factor controlante para la preservación de los polisacáridos es la alcalinidad media, ya que un exceso de iones hidróxido causas pérdidas de hemicelulosas a través de disoluciones de fracciones de bajo peso molecular de los polisacáridos.

	5/1	6/1	7/1	8/1
Glucano	30,47	29,64	30,21	28,88
Xilano	13,19	12,90	11,89	12,92
Arabinosa	0,88	0,83	0,78	0,86
Manosa	0,21	0,19	0,20	0,21
Galactosa	0,11	0,11	0,12	0,11

Tabla 8. El efecto del hidromódulo bajo las condiciones de operación, 140°C, 180 minutos, 25% NaOH y 40% EtOH.

En la tabla 8, puede observarse como el cambio del hidromódulo de 5 a 8 mL/g, no tiene efectos apreciables en los carbohidratos ni tampoco en la viscosidad de la pasta. Sin embargo un hidromódulo bajo, resulta económicamente atractivo, pero si éste es menor que 5 mL/g, no se produce una buena difusión de las lejías en las astillas.

Además de los procesos organosolv en medio alcalino, *Arundo donax* es una materia prima que ha sido ensayada con múltiples procesos de pasteado. Un extracto de condiciones de operación y propiedades de las pastas celulósicas obtenidas se presentan en las tablas 9 y 10 (Shatalov y Pereira, 2002).

	Etanol-sosa	ASAM	Organocell	Kraft
Carga de álcali (% sobre la base seca)	25	-	20	-
Carga química (% sobre la base seca)	-	20	-	-
Álcali activo (% como Na ₂ O)	-	-	-	20
Sulfidez (% como Na ₂ O)	-	-	-	30
Contenido de solvente (% en volumen)	40	30	30	-
Antraquinona (% sobre la base seca)	-	0,1	0,1	-
Hidromódulo (mL/g)	5/1	5/1	5/1	5/1
Temperatura (°C)	140	175	170	170
Tiempo (min)	180	100	90	90

Tabla 9. Condiciones de diferentes pasteos organosolv y kraft sobre el *Arundo donax*.

	Etanol-sosa	ASAM	Organocell	Kraft
Rendimiento (% sobre la base seca)	46,80	46,52	45,73	43,20
Lignina (% sobre la pasta seca)	4,04	4,30	3,28	3,58
Klason	2,45	3,05	2,17	2,57
Ácidos solubles	1,59	1,25	1,11	1,01
Carbohidratos no celulósicos (% sobre la pasta seca)				
Xilano	22,53	20,56	19,83	19,09
Arabinosa	2,16	1,98	1,88	1,62
Galactosa	0,20	0,15	0,11	1,62
Manosa	2,50	2,32	2,21	2,72
Viscosidad intrínseca (mL/g)	1146	1142	967	1078
Bancura	40,5	38,9	31,8	30,2

Tabla 10. Propiedades de pastas celulósicas obtenidas mediante diferentes procesos de pasteos de Arundo donax.

Es evidente que la calidad de los parámetros de los procesos Organosolv (particularmente el Etanol-sosa y el ASAM), son superiores a las del proceso Kraft. Con igual contenido en lignina residual, el rendimiento en los procesos Organosolv es más elevado. La acción protectora que ejerce el disolvente orgánico sobre los polisacáridos no celulósicos, fue la principal razón para el elevado rendimiento de los procesos. La viscosidad intrínseca de las pastas etanol-sosa y ASAM es mayor comparada con la Kraft (1146 y 1142 frente a 1078 mL/g.), sugiriendo la inhibición de las reacciones de escisión de las cadenas de celulosa en estos sistemas de pasteo ya comentado. La blancura de las pastas Organosolv (Etanol-sosa y ASAM) es aproximadamente 10 puntos más elevada que las Kraft. En general, las propiedades de las pastas Organocell (rendimiento, viscosidad intrínseca y blancura), son menores que las de Etanol-sosa y ASAM, pero mejores que las Kraft.

Shatalov et al. (2005) realizan un estudio, siguiendo un modelo simplificado, del proceso de deslignificación que es considerado como un complejo de n reacciones paralelas irreversibles de primer orden con similar producto final y analizado como un sistema de reacción multicomponente. Se distinguen cinéticamente tres fracciones de lignina en proporción 61, 23 y 16%, como inicial, bulto y residual. Los valores de la energía de activación fueron estimados en 64, 89 y 96 kJ/mol, determinándose las diferentes constantes de reacción mediante diferentes condiciones de pasteo.

A modo de resumen puede indicarse que se trata de una planta que ha sido ensayada con procesos a la sosa, comprobándose que la utilización de etanol a elevada concentración mejora la deslignificación y protege la degradación de la fibra de Arundo, probablemente debido a la fuerte disminución del contenido en ácidos urónicos y a la progresiva formación de ácidos hexeurónicos (Shatalov y Pereira, 2004). Operando con un 25% de hidróxido sódico y 40% de etanol para rango de temperaturas de 130°C a 150°C, se ha encontrado un índice kappa de la pasta de 18 (Shatalov y Pereira, 2004).

En cuanto a la efectividad del blanqueo TCF (totally chlorine-free) de las pastas organosolv del Arundo obtenidas mediante un proceso ASAM, organocell con metanol y alcalino con etanol con el blanqueo de pastas kraft, se concluye el más fácil blanqueo de estas en comparación con las kraft (Shatalov y Pereira, 2005).

En cuanto a *Paulownia Fortunei*, es una planta procedente de China, donde se conoce desde hace más de 2600 años. Es posible considerarla como un vegetal de baja demanda de agua. Su crecimiento es elevado. De hecho en un año puede desarrollar el equivalente a varios años de otras especies (Chirko et al., 1996). Puede crecer en plantaciones intensivas con alrededor de 2000 árboles por hectárea y por ello se considera que cada árbol puede producir 1 m³ de madera a la edad de 5-7 años. Previsiones optimistas estiman producciones de 330 t/(ha·año), aunque una cifra más conservadoras es la de 150 t/(ha·año)

Los resultados propios sobre caracterización de *Paulownia Fortunei* arrojan diferencias importantes con los de Kalaycioglu et al. (2005) o Jiménez et al. (2005) salvo los datos de glucano de este último autor (37,4%) comparable a los obtenidos en este trabajo de Tesis Doctoral (tabla 11). En parte se pueden atribuir a diferencias climatológicas, de disponibilidad de agua, edad del vegetal y de metodología de análisis que no utilizan cromatografía líquida de alta eficacia. *Paulownia Fortunei* presenta valores relativamente bajos de holocelulosa y más altos de lignina que otros materiales, aunque estos autores (Kalaycioglu, 2005 y Jiménez, 2002b) presentan valores de holocelulosa (78,8% 71,0%) y de contenido en lignina (22,1%, 22,4%) comparables a otros materiales y mejores que los del eucalipto. Los contenidos en xilano, arabano y grupos acetilo son similares a los encontrados en otros materiales.

La longitud de fibra de *Paulownia fortunei* es de 0.84 mm (Jiménez, 2002b), similar a la de la madera de eucalipto (0.7-1.3 mm) y las sustancias extraíbles en disolventes orgánicos sustancialmente superiores (5.46% frente a 2.09% según Jiménez, 2005). Ello pudiera tener un efecto indeseable por los depósitos de pitch en el proceso de fabricación de pasta celulósica.

<i>Paulownia Fortunei</i>	
Glucano, %	48,3-37,4
Lignina Klason, %	22,1-22,4
Holocelulosa	78,8-71,0

Tabla 11. Rangos de la composición química de *Paulownia Fortunei* dados por diversos autores

Para *Paulownia* se han descrito diversas aplicaciones (Curley, 1993; Ede et al., 1997). Una de ellas como fuente de materia prima para la industria de pasta celulósica (Rai et al., 2000), principalmente de la variedad *Paulownia fortunei* caracterizada por su rápido desarrollo y crecimiento regular y uniforme (Curley, 1993). En cualquier caso, las referencias a usos industriales de la *Paulownia* son escasas. Si se encuentran múltiples referencias sobre estudios agronómicos, genéticos, afección de enfermedades.... Particularmente interesantes son las que apuntan los potenciales beneficios del uso de la *Paulownia* para cultivos energéticos por su elevado ratio salida/entrada de energía y producción de biomasa (Lu, 2006, Wang y Shogren, 1992) y disquisiciones sobre adaptabilidad al suelo y supervivencia de unas u otras variedades en distintas zonas del planeta (Ayan et al., 2006, Bergmann, 2003, Jhonson et al., 2003).

No existe evidencia experimental del uso de alcoholes para la deslignificación de *Paulownia*. No obstante, autores como Rai et al. (2000) obtuvieron pasta kraft obteniendo índices de kappa de 25 e índices de tracción, estallido y desgarró de 106 Nm/g, 6.47 kPa·m²/g 2.67 mN·m²/g, respectivamente.

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. Objetivos

Las presiones ambientales y la necesidad de recursos renovables, impulsa actualmente, la búsqueda de nuevas fuentes de materias primas para obtención de energía y otros productos. En el caso de la pasta celulósica, sigue predominando un uso mayoritario de especies madereras pero es cada vez más importante, el papel que puedan jugar recursos alternativos de especies de crecimiento rápido que sustituyan o complementen a las materias primas tradicionales.

Los **objetivos principales** de esta Tesis Doctoral contemplan una primera aproximación al **fraccionamiento integral** por etapas de dos de estas especies alternativas (*Arundo donax* y *Paulownia fortunei*) **mediante autohidrólisis y procesos alternativos de deslignificación** (organosolv con etanol), medioambientalmente más respetuosos y con mayores potencialidades que los procesos alcalinos tradicionales dentro de un esquema de biorrefinería o fraccionamiento integral del material lignocelulósico.

El trabajo se enmarca en una de las Líneas de Investigación del Área de Ingeniería Química de la Universidad de Huelva. Comenzó inicialmente con el Proyecto de Investigación:

-“Aprovechamiento integral de vegetales no alimentarios para la obtención de pasta para papel y subproductos. Pasteado y Refinado (01) y Compostaje y Blanqueo (02)”, financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología: **PPQ2003-03913-C02-02**.

Y con el Proyecto de Beca de Formación del Profesorado Universitario:

-“Fraccionamiento integral de vegetales no alimentarios mediante autohidrólisis y medios orgánicos para obtención de oligosacáridos, pasta celulósica y subproductos” (**Becario FPU**: D. Sebastián Caparrós Jiménez).

Y ha continuado su desarrollo dentro de los siguientes:

-“Desarrollo y optimización de nuevos procesos de obtención de pastas celulósicas. II. Compostaje y prehidrólisis”, financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología: **CTQ2004-06564-C04-04/PPQ**.

-“Biorrefinería de materias primas alternativas a las convencionales. Obtención de pasta celulósica y otros productos de fraccionamiento”, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia: **CTQ2006-10329**.

Se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1) Valoración preliminar de las posibilidades del aprovechamiento fraccionado de biomasa lignocelulósica utilizando secuencialmente la doble etapa de autohidrólisis y deslignificación organosolv dentro de un contexto más amplio de “Biorrefinería del material lignocelulósico”. Estudio de las potencialidades para los productos de la hidrólisis y pasta celulósica.

2) Análisis de la utilización actual de procesos organosolv con etanol sobre materias primas alternativas a las madereras.

3) Caracterización físico-química de las materias primas empleadas para el fraccionamiento hidrolítico y la elaboración de pasta celulósica y papel mediante la aplicación de normas específicas internacionales: *Arundo donax* y *Paulownia fortunei*.

4) Procesamiento por autohidrólisis en distintas condiciones de proceso de las materias primas consideradas.

5) Caracterización química de las fracciones líquidas y sólidas posthidrólisis.

6) Modelización cinética del proceso de autohidrólisis.

7) Aplicación de un diseño experimental de composición central sobre la elaboración de pasta celulósica con un proceso de deslignificación organosolv, a partir de los materiales indicados mediante un proceso organosolv con etanol,

8) Elaboración de pasta celulósica con un proceso de deslignificación organosolv, a partir de las fracciones sólidas posthidrólisis, en condiciones seleccionadas, de los materiales indicados mediante un proceso organosolv con etanol.

9) Caracterización química de las pastas celulósicas obtenidas con *Arundo donax* y *Paulownia fortunei* y residuos sólidos de la hidrólisis.

10) Elaboración de hojas de papel a partir de las pastas celulósicas obtenidas y caracterización física de las mismas.

11) Modelización de los procesos de pastado de las materias primas y residuos sólidos de la hidrólisis.

12) Determinación de los intervalos de operación óptimos del proceso, con vistas a obtener pastas celulósicas y hojas de papel con las mejores características.

13) Comparación de resultados y evaluación del proceso de fraccionamiento respecto a un proceso convencional de obtención de pasta celulósica y papel.

2.2. Plan de trabajo

Los objetivos expuestos en el epígrafe anterior, se abordaron a partir del siguiente plan de trabajo:

2.2.1. Revisión bibliográfica y estudios preliminares de fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica en secuencias combinadas de hidrólisis y deslignificación organosolv.

La búsqueda de nuevas materias primas capaces de atender el déficit energético y de productos químicos posibilita cada vez más la utilización de la biomasa lignocelulósica como fuente de recursos renovables.

Bajo esta premisa inicial, los Proyectos: “Aprovechamiento integral de vegetales no alimentarios para la obtención de pasta para papel y subproductos”, PPQ2003-03913-C02-02 y “Desarrollo y optimización de nuevos procesos de obtención de pastas celulósicas. Compostaje y prehidrólisis”, CTQ2004-06564-C04-04/PPQ, supusieron el inicio de la proposición de utilización integral por fraccionamiento del material lignocelulósico como la principal fuente renovable y medioambientalmente respetuosa disponible a nivel mundial.

Una importante componente de estos trabajos la constituye los estudios agronómicos de producción y adaptación al clima y al suelo que han sido llevados a cabo, de forma paralela, en colaboración con el Grupo de Ciencias Agroforestales de la Universidad de Huelva y que han quedado fuera del ámbito de trabajo de esta Tesis Doctoral.

Muy brevemente, referir que los ensayos de producción del material consistieron en la producción de plantas a partir de semillas, de *Arundo donax* y *Paulownia fortunei*. Las plantas se produjeron en vivero, en envases de 300 mL, y a los tres meses de edad, se transplantaron a las parcelas de cultivo, situadas en el campo de prácticas de la Escuela Politécnica de la Rábida (Huelva). El diseño experimental consistió en dos ensayos (parcelas), cada una formada por cuatro bloques completos y dieciséis plantas por unidad experimental. El marco de plantación fue de 0,6 x 1,8 m².

Disquisiciones sobre los aspectos más teóricos de las potencialidades de la biomasa lignocelulósica (con especial incidencia sobre las posibilidades energéticas, tema de especial importancia en este inicio de siglo), hidrólisis de hemicelulosas y antecedentes de la aplicación de disolventes orgánicos para la deslignificación de vegetales no madereros aparecen en el libro de Jiménez, L., y otros: “Obtención de pasta celulósica a partir de materias primas alternativas a las convencionales” (2005), concretamente en los capítulos:

-Subproductos en la fabricación de pastas. Autohidrólisis de hemicelulosas. En: Obtención de pasta celulósica a partir de materias primas alternativas a las convencionales. Ed. Gráficas Sol. España. ISBN: 84-96302-10-5. 2005. Apéndice A

- Alfaro, A., López, F. y Jiménez, L. Pasteado con disolventes orgánicos. En: Obtención de pasta celulósica a partir de materias primas alternativas a las convencionales. Ed. Gráficas

Sol. España. ISBN: 84-96302-10-5. 2005, que constituye en buena medida un extracto del capítulo 1.4 del presente trabajo de Tesis Doctoral.

Resultados de trabajos previos genéricos sobre procesos de autohidrólisis, productos, y caracterización de fases líquidas de la hidrólisis para *Arundo donax*, *Paulownia fortunei* y otros materiales residuales o forestales, aparecen recogidos en la publicación:

-Aprovechamiento energético e integrado por fraccionamiento de biomasa lignocelulósica forestal y agroindustrial. Caracterización de hemicelulosas, celulosas y otros productos del fraccionamiento. Boletín CIDEU (Centro de Investigación y Documentación del Eucalipto). En prensa. 2007. Apéndice B

Y de forma más concreta, sobre *Arundo donax*, en:

-Xylooligosaccharides production from *Arundo donax*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55: 5536-5543, 2007, Apéndice C

Así como en las comunicaciones a congresos:

-Hydrothermal and ethanol-water pulping of *Arundo donax* L. Cane. A preliminary study. Proceedings Book. X Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química. Barcelona, España. 2005. Apéndice K1

Y tallos de girasol en:

- Producción de pasta celulósica a partir de tallos de girasol. III Congreso Iberoamericano de Celulosa y Papel. Córdoba. España. 2004. Apéndice K.2

2.2.2. Caracterización físico-química de las materias primas.

El Proyecto: "Aprovechamiento integral de vegetales no alimentarios para la obtención de pasta para papel y subproductos, PPQ2003-03913-C02-02", marcaba como uno de sus objetivos iniciales la caracterización física (diámetro y longitud de fibra) y química del material lignocelulósico (contenidos en holocelulosa, α -celulosa, lignina, extraíbles en mezclas alcohol-benceno, solubles en sosa al 1% y extraíbles en agua caliente). El Grupo de Investigación tiene una amplia experiencia en la caracterización y utilización de otros vegetales madereros y no madereros (fundamentalmente, residuos agrícolas como la paja de cereales, sarmientos de vid, tallos de girasol, tallos de algodón y podas de olivo). Con este Proyecto y los trabajos de esta Tesis Doctoral se planteaba la prospección de otros materiales alternativos a los madereros tradicionales sin esa acepción de "material residual", buscando con ello fibras sustitutivas de la madera y cultivos industriales que pudiesen dar al suelo otros usos que el alimentario.

De acuerdo con ello, se adopta un plan de trabajo con caracterización de muestras de las distintas materias primas tras una primera lignificación invernal (cosecha de primer año), crecimiento vegetativo tras la primavera y tras una segunda lignificación invernal (cosecha de segundo año). Además se caracterizan muestras de plantas que han crecido durante un año

después se haber sido cosechadas tras la primera lignificación invernal (rebrote de un año). En el presente trabajo se ha priorizado el aspecto de la más rápida renovabilidad de biomasa posible y se ha utilizado material cosechado tras la primera lignificación invernal.

Se han hallado las características físicas, como son la longitud y diámetro de fibra, y para las características químicas: el contenido en solubles al 1% en NaOH (Norma Tappi T 212), extraíbles en etanol-benceno (Norma Tappi T 204), solubles en agua caliente (Norma Tappi T 257), holocelulosa (Método de Wise, 1946), lignina (Norma Tappi T 222), α -celulosa (Norma Tappi T 203-OS-61).

De forma paralela, para la determinación de la composición química del material lignocelulósico mediante técnicas de cromatografía líquida de alta resolución (CLAE), se ha sometido la materia prima a una hidrólisis ácida cuantitativa en dos etapas con H_2SO_4 al 72%. La disolución se filtró, obteniendo una fase sólida que permitirá cuantificar la lignina Klason, y una fase líquida analizada mediante CLAE para determinar su concentración en azúcares (glucosa, xilosa y arabinosa) y ácido acético. La determinación cromatográfica se llevo a cabo en un cromatógrafo Agilent 1100 CLAE equipado con una columna de resina de intercambio iónico Aminex HPX-87H.

La metodología, resultados experimentales y su discusión, de este bloque del Plan de Trabajo se recogen sesgadamente en cada una de las diversas publicaciones reseñadas en los apéndices. De ahí que se haya optado por su inclusión resumida en el apartado 1.4.5 como si de revisión bibliográfica se tratase.

No obstante, en las publicaciones ya mencionadas:

-Aprovechamiento energético e integrado por fraccionamiento de biomasa lignocelulósica forestal y agroindustrial. Caracterización de hemicelulosas, celulosas y otros productos del fraccionamiento. Boletín CIDEU (Centro de Investigación y Documentación del Eucalipto). En prensa. 2007.

Se recogen de forma ordenada estos resultados para *Arundo donax*, *Paulownia fortunei* y otras materias primas ensayadas. Este trabajo constituye el apéndice B de esta memoria.

2.2.3. Modelización de procesos. Consideraciones preliminares

Además de los procesos y la secuencialidad de los mismos empleada en el trabajo, se consideró como parte fundamental de este estudio de aprovechamiento fraccionado del material lignocelulósico la selección de metodologías de modelización que permitiesen una optimización del proceso global. La experiencia previa del Equipo de Investigación y los antecedentes bibliográficos orientaban a la modelización cinética pseudohomogénea utilizando factores de severidad de la fase de autohidrólisis del material lignocelulósico y a la modelización mediante técnicas estadísticas de regresión múltiple de la fase de deslignificación organosolv de la materia prima.

No obstante, buscando una mayor precisión en la modelización, sobre todo en el aspecto predictivo de los modelos, se planteó la utilización de modelizaciones de lógica neuroborrosa. El inconveniente asociado, fue la necesidad de una mayor experimentalidad para obtener modelos representativos.

La modelización por técnica de adaptación neuroborrosa ha sido muy empleada en campos como el control de procesos, sistemas biológicos y de tratamiento de aguas, análisis predictivos, etc. Para la modelización de sistemas basados en diseños experimentales se trata de una metodología novedosa. Como principal ventaja está en que permite ajustes más exactos, su principal inconveniente está en la mayor necesidad de datos experimentales.

Estos sistemas están basados en algoritmos de retropropagación del error (backpropagation) producido entre la simulación del sistema y el dato real. La ecuación general que ajusta los datos es:

$$y_e = \frac{\sum_{i=1}^m y_i R_i}{\sum_{i=1}^m R_i}$$

Donde y_e es el valor estimado por el modelo de la variable dependiente, m es el número de reglas, y_i es el desborrosificador, que puede ser lineal tipo Sugeno o constante tipo singleton, R_i es el productorio de las funciones de pertenencia de las variables independientes.

Las aplicaciones de esta metodología, pueden encontrarse en los apéndices H, I, J y K, pero previamente se habían aplicado y comparado con las metodologías estadísticas de regresión múltiple en el trabajo:

-Comparison of polynomial and neural fuzzy models as applied to the ethanolamine pulping of vine shoots. Bioresource Technology (en prensa). 2007. Apéndice E de esta memoria.

Donde aparece una explicación y discusión de resultados más exhaustiva, desde el punto de vista metodológico, que en las posteriores publicaciones sobre *Arundo donax* y *Paulownia fortunei*.

2.2.4. Proceso de autohidrólisis. Obtención de modelos cinéticos

De forma similar a lo descrito en el apartado anterior sobre la metodología de modelización, fue necesario definir una metodología experimental de combinación y secuenciación de las dos etapas de fraccionamiento, por autohidrólisis y deslignificación organosolv.

El Procedimiento de autohidrólisis de las materias primas se llevo a cabo con agua en un reactor Parr agitado de 2 L de capacidad con control automático de la temperatura mediante manta eléctrica externa y serpentín interno de refrigeración dotado de electroválvulas para abrir el circuito, que también sirve para el enfriamiento del reactor una vez se ha alcanzado la temperatura seleccionada. Se ensayaron temperaturas entre 175°C y 200°C con relación líquido/sólido de 8/1. Una vez alcanzada la presión normal, se separan las fases sólida y líquida por filtración. Una alícuota de la fase sólida se somete a caracterización de celulosa (glucano), hemicelulosas (xilano, arabano y grupos acetilo) y lignina usando los mismos métodos que para la materia prima. Una alícuota de la fase líquida, se filtra a través de membranas de 0,45 μm y se inyecta directamente en CLAE para determinar monosacáridos (glucosa, xilosa y arabinosa), furfural, hidroximetilfurfural, ácido acético y ácido fórmico. Una segunda alícuota de la fase líquida se somete a una posthidrólisis cuantitativa con ácido sulfúrico antes del análisis por CLAE. El incremento en las concentraciones de monosacáridos y ácido acético causado por esta posthidrólisis son una medida de la concentración de oligómeros y grupos acetilo unidos a los oligosacáridos. Se utiliza el mismo cromatógrafo con las siguientes características:

- Bomba cuaternaria.
- Desgasificador automático.
- Inyector automático.
- Compartimento termostatzado para columnas.
- Detector diferencial de índice de refracción.
- Módulo de adquisición y tratamiento de datos (HP ChemStation).

Las condiciones de operación utilizadas son:

- Columna de intercambio iónico Biorad Aminex HPX-87H con precolumna.
- Temperatura de columna: 50 °C.
- Régimen de elución isocrático.
- Caudal de la fase móvil: 0.6 mL/min.
- Fase móvil: Disolución acuosa de H₂SO₄ 0.01 M.
- Volumen de inyección: 5 μL .
- Temperatura del detector: 40 °C.

Todas las muestras analizadas mediante CLAE se filtran a través de membranas de acetato de celulosa de 45 μm de poro.

Esta metodología así como resultados obtenidos y la discusión de los mismos se encuentra subyacente en los trabajos sobre *Arundo donax* y *Paulownia fortunei* de los

apéndices H, I, J y K. Pero el primer trabajo en el que se aplicó y donde aparece expuesta por primera vez fue un trabajo preliminar de fraccionamiento de tallos de girasol, más limitado y en el que no se planteaba modelización del proceso:

-Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks. *Bioresources Technology* (en prensa). 2007). Apéndice F de esta memoria.

El llevar a cabo un estudio cinético del proceso resulta importante ya que permite una mayor comprensión del fenómeno a estudiar, desarrollando modelos que explican el proceso y ecuaciones que permitan calcular y predecir de forma cuantitativa la concentración de las distintas especies involucradas. Por otra parte, estas ecuaciones son de utilidad en la realización de estudios de optimización y tecnoeconómicos.

Ya se ha indicado en los apartados 1.3.4 y 1.3.5 que la modelización cinética se puede llevar a cabo mediante modelos cinéticos convencionales (que explican más satisfactoriamente el proceso, incluyendo las distintas etapas de solubilización de los heteropolímeros hemicelulósicos, formación y desaparición de oligómeros, etc; pero que son más complicados de obtener, dando lugar a ecuaciones complejas) o mediante factores de severidad (que se aplican únicamente al proceso de solubilización, utilizando ecuaciones aproximadas pero más sencillas de utilizar en la práctica). En esta Tesis se ha considerado el comparar ambos tipos de modelizaciones cinéticas.

Relativo al estudio cinético del proceso, presenta una gran importancia ya que permite una mayor comprensión del fenómeno a estudiar, desarrollando modelos que explican el proceso y ecuaciones que permitan calcular y predecir de forma cuantitativa la concentración de las distintas especies involucradas. Por otra parte, estas ecuaciones son de utilidad en la realización de estudios de optimización y tecnoeconómicos.

Ya se ha indicado en los apartados 1.3.4 y 1.3.5 que la modelización cinética se puede llevar a cabo mediante modelos cinéticos convencionales (que explican más satisfactoriamente el proceso, incluyendo las distintas etapas de solubilización de los heteropolímeros hemicelulósicos, formación y desaparición de oligómeros, etc; pero que son más complicados de obtener, dando lugar a ecuaciones complejas) o mediante factores de severidad (que se aplican únicamente al proceso de solubilización, utilizando ecuaciones aproximadas pero más sencillas de utilizar en la práctica). En esta Tesis se ha considerado el comparar ambos tipos de modelizaciones cinéticas.

En lo relativo a los modelos cinéticos convencionales, se ha desarrollado un modelo basado en reacciones cinéticas pseudohomogéneas, irreversibles y de primer orden. Se ha llevado a cabo esta modelización para las principales fracciones constituyentes de las hemicelulosas: xilano, arabano, grupos acetilo y ácidos urónicos; siendo la primera vez que esto se lleva a cabo. Hay que considerar que los ácidos urónicos también pueden ser responsables, junto con el ácido acético, de la generación de los protones que llevan a cabo la

hidrólisis de las hemicelulosas. El modelo desarrollado en la Figura 7 se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales.

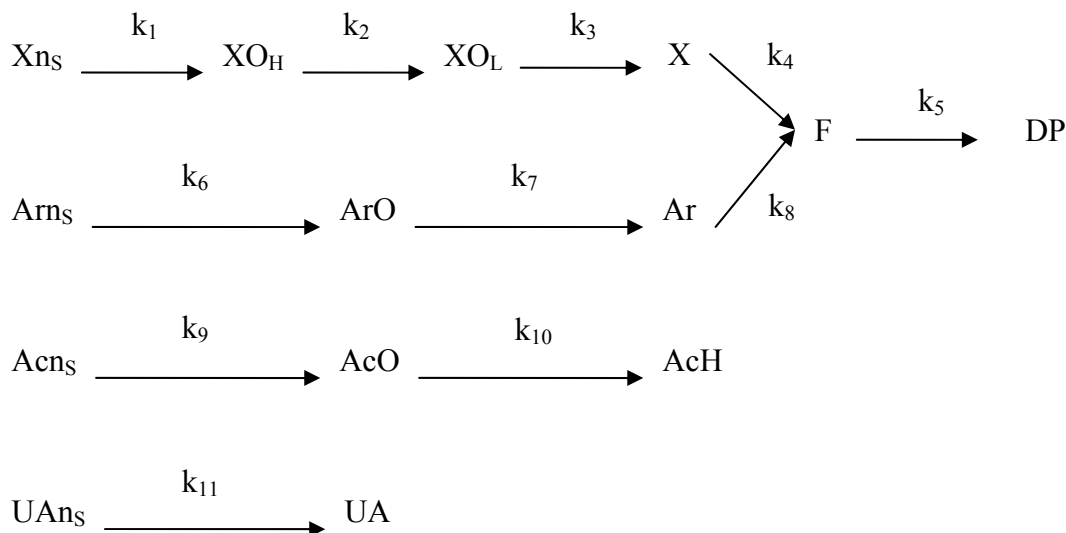


Figura 7. Modelo basado en reacciones irreversibles de primer orden

Se han aplicado factores de severidad para modelizar la solubilización del xilano, del arabano, de los grupos acetilo y de los ácidos urónicos, obteniéndose buenos resultados y parámetros cinéticos concordantes con los obtenidos en la modelización cinética convencional, corroborando la compatibilidad de ambas estrategias cinéticas.

La metodología descrita así como los resultados y modelos obtenidos y su discusión aparecen en el artículo:

-Autohydrolysis of *Arundo donax* L., a kinetic assessment. Industrial and Engineering Chemistry and Research, 45 (26): 8909-8920. 2007, que constituye el apéndice F de esta memoria.

2.2.5. Procesos de autohidrólisis y deslignificación organosolv sobre *Arundo donax*:

La secuencia experimental del desarrollo del trabajo es:

- Caracterización de fases líquidas y sólidas de la autohidrólisis
- Selección de condiciones de operación en la autohidrólisis pre-deslignificación
- Aplicación de un diseño experimental para la obtención de pastas celulósicas
- Caracterización de pastas celulósicas

-Obtención y caracterización de hojas de papel

-Modelización del proceso

Se parte de la hipótesis favorable de que el Arundo (*Arundo donax* L.) puede ser un material lignocelulósico interesante para la obtención de pasta celulósica y de otros productos químicos. En estos trabajos se parte de un proceso de autohidrólisis para obtener oligómeros, asumiendo una degradación relativamente baja de la fibra, y a un posterior proceso de pasteado organosolv. Ensayos preliminares de autohidrólisis recogidos en las publicaciones citadas indicaban un bajo porcentaje de extracción de oligómeros en condiciones de operación en la autohidrólisis sustancialmente menos rigurosas que para otros materiales de referencia como *Eucalyptus globulus*. No obstante, esta autohidrólisis resulta muy beneficiosa a efectos de producción de pasta celulósica, debido a que el Arundo con el que se trabajó posee una gran cantidad de sustancias extraíbles, que contaminan notablemente a la pasta celulósica si no hay una etapa previa de limpieza. Por ello, la autohidrólisis no es especialmente efectiva en la extracción de hemicelulosas, pero elimina una gran parte de dichos compuestos extraíbles. En el proceso de autohidrólisis se examina la influencia de la temperatura del tratamiento de autohidrólisis sobre la extracción de xilooligosacáridos, la eliminación de compuestos extraíbles de la materia prima, así como la potencialidad del residuo sólido de la autohidrólisis para ser sometido a un proceso de pasteado organosolv con etanol. En este proceso se optimiza la influencia de las variables de operación seleccionadas (concentración de etanol, temperatura y tiempo de pasteado) sobre el rendimiento, número kappa, índice de tracción, y la composición química de la pasta celulósica obtenida.

Los procedimientos metodológicos para la caracterización de la materia prima y de la pasta celulósica incluyen la determinación de humedad, rendimiento (norma Tappi 257), número Kappa (norma Tappi 236), viscosidad (Tappi 230) y lignina Klason por hidrólisis ácida cuantitativa del material. En la fase líquida de la hidrólisis se determinan glucano, xilano, arabano y grupos acetilo por Cromatografía líquida de alta resolución (CLAE).

Igual que antes, la autohidrólisis se ha llevado a cabo en un reactor Parr de 2 L de capacidad con agitación y sistema de control de temperatura. Se han realizado ensayos a 150°C, 160°C, 165°C, 170°C, 175°C, 180°C, 185°C, 190°C y 200°C con enfriamiento inmediato tras alcanzar la temperatura deseada. Se fijó una relación líquido/sólido de 8/1 en todos los experimentos. En la fase líquida tras la autohidrólisis se determinan directamente monosacáridos, furfural y ácido acético por CLAE, posteriormente se somete a posthidrólisis dicho licor con ácido sulfúrico. El incremento en la concentración de monosacáridos y ácido acético causado por la posthidrólisis da una medida de la concentración de oligómeros y grupos acetilo unidos a los oligosacáridos.

Las pastas celulósicas se obtuvieron en el mismo reactor de la autohidrólisis con una relación líquido/sólido de 8:1, concentración de etanol del 20%, 40% y 60%, temperaturas de 160°C, 170°C, 180°C, 190°C y 200°C, y tiempos de operación de 30 min, 55 min, 80 min, 105

min y 130 min Se aplicó un diseño experimental de composición central y los resultados se modelizaron mediante aplicación de redes neuronales y sistemas borrosos.

Por último, se fabricaron hojas de papel de las pastas celulósicas obtenidas en un formador ENJO-F-39.71 de acuerdo a la norma UNE 57042-74, y se determinaron los índices de tracción (UNE 57054), estallido (UNE 57058) y desgarró (UNE 57-03-86)

Brevemente, se pueden extraer las siguientes conclusiones de este apartado del plan de trabajo:

1) Las características químicas de Arundo y madera de Eucalipto son similares en cenizas, holocelulosa, lignina, xilano y grupos acetilo. No obstante, el contenido en compuestos extraíbles en etanol es muy superior en el Arundo. Este hecho puede provocar deposiciones de impurezas en tuberías e instalaciones industriales. Estas deposiciones representan un fenómeno complejo y problemático para esta industria, principalmente por la adhesión que tiene sobre la maquinaria, y la disminución en la calidad de la pasta celulósica. Relativo al proceso de autohidrólisis, no es muy efectivo en la extracción de xilooligómeros. No se observa una extracción efectiva de la fracción hemicelulósica por debajo de 170°C. Los rendimientos de esta etapa se mantienen alrededor del 90% hasta dicha temperatura, debido a la extracción de los compuestos extraíbles. A partir de 170°C se observa un aumento en la eficiencia de extracción de xilooligómeros y monómeros, decreciendo por ello el rendimiento. Se ha seleccionado una temperatura máxima de extracción de 185°C, debido principalmente a:

- temperaturas superiores provocarían una degradación excesiva de la fibra celulósica, disminuyendo notablemente la calidad de la pasta celulósica.

- se observa un salto importante en la extracción de oligómeros entre 180°C y 185°C. No hay una mejora evidente en el límite práctico de 190°C con el que se podría trabajar. No se consideran temperaturas en torno a 200°C, donde existe una buena efectividad de extracción, debido a la citada degradación a la que estaría sometida la fibra celulósica.

Con respecto a la cantidad inicial de materia prima, los porcentajes de extracción de los principales compuestos son: xilooligómeros 2,38%, glucosa 0,88%, xilosa 0,72%, arabinosa 0,14% y ácido acético 1,25%. Las cantidades de otros ácidos y productos de degradación como furfural e hidroximetilfurfural son muy bajos.

2) La temperatura del proceso de pasteado tiene una gran influencia sobre la gran mayoría de variables dependientes. Tiene un efecto positivo sobre el índice kappa, viscosidad, propiedades físicas (índices de tracción, estallido y desgarró), lignina y contenido en glucano. No obstante tiene un efecto negativo sobre el rendimiento de producción de pasta celulósica.

3) Las condiciones óptimas de este proceso se han encontrado a alta temperatura (200°C), alto tiempo de reacción (130 min) y alta concentración de etanol (60%). Las propiedades de pasta sometidas a autohidrólisis en comparación con pastas sin tratamiento previo fueron similares. En este sentido se puede decir que pastas sin tratamiento previo

presentan valores de viscosidad y consecuentemente de propiedades físicas ligeramente mejores, mientras que pastas con tratamiento previo poseen menores contenidos en lignina y mayores en glucano. El rendimiento de las pastas con tratamiento previo es menor.

La metodología, resultados experimentales y su discusión, de este bloque del Plan de Trabajo se recogen en su totalidad entre las publicaciones:

-*Arundo donax* L. Valorization under hydrothermal and pulp processing. Industrial and Engineering Chemistry Research, 49: 2940-2948. 2006. Apéndice G.

-Optimizing cellulosic paper obtained from *Arundo donax* L. under hydrothermal treatment. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 13 (3): 465-473. 2007. Apéndice H.

2.2.6. Procesos de autohidrólisis y deslignificación organosolv sobre *Paulownia fortunei*:

Al igual que con *Arundo donax* L., la secuencia experimental del desarrollo del trabajo es:

- Caracterización de fases líquidas y sólidas de la autohidrólisis
- Selección de condiciones de operación en la autohidrólisis pre-deslignificación
- Aplicación de un diseño experimental para la obtención de pastas celulósicas
- Caracterización de pastas celulósicas
- Obtención y caracterización de hojas de papel
- Modelización del proceso

Igual que antes y bajo la hipótesis favorable de que la *Paulownia* (*Paulownia fortunei* L.) puede ser un material lignocelulósico interesante para la obtención de pasta celulósica y de otros productos químicos (se describe con un alto potencial de producción de biomasa por hectárea y año), se plantea someterla a un proceso de hidrólisis para la obtención de xilooligómeros, asumiendo una degradación relativamente baja de la fibra, y a un posterior proceso de pasteado organosolv. Ensayos preliminares de autohidrólisis recogidos en las publicaciones citadas indicaban un alto porcentaje de extracción de oligómeros en condiciones de operación en la autohidrólisis sustancialmente menos rigurosas que para otros materiales de referencia como *Eucalyptus globulus*. Además, los resultados sobre producción de biomasa y de características fisicoquímicas de la materia prima apuntan, a priori, la validez de esta hipótesis. Concretamente, se examina la influencia de la temperatura del tratamiento de autohidrólisis sobre la extracción de xilooligosacáridos así como la potencialidad del residuo sólido de la autohidrólisis para ser sometido a un proceso de pasteado organosolv con etanol. En este proceso se optimiza la influencia de las variables de operación seleccionadas (concentración de etanol, temperatura y tiempo de pasteado) sobre el rendimiento, número kappa, índice de tracción, y la composición química de la pasta celulósica obtenida.

Los procedimientos metodológicos para la caracterización de la materia prima y de la pasta celulósica incluyen la determinación de humedad, rendimiento (norma Tappi 257), número Kappa (norma Tappi 236) y lignina Klason por hidrólisis ácida cuantitativa del material. En la fase líquida de la hidrólisis se determinan glucano, xilano, arabano y grupos acetilo por Cromatografía líquida de alta resolución (CLAE).

Igual que antes, la autohidrólisis se ha llevado a cabo en un reactor Parr de 2 L de capacidad con agitación y sistema de control de temperatura. Se han realizado ensayos a 160°C, 170°C, 175°C, 180°C, 185°C, 190°C y 200°C con enfriamiento inmediato tras alcanzar la temperatura deseada. Se fijó una relación líquido/sólido de 8/1 en todos los experimentos. En la fase líquida resultante de la autohidrólisis se determinan directamente monosacáridos, furfural y ácido acético por CLAE, posteriormente se somete a posthidrólisis dicho licor con ácido sulfúrico. El incremento en la concentración de monosacáridos y ácido acético causado por la posthidrólisis da una medida de la concentración de oligómeros y grupos acetilo unidos a los oligosacáridos.

Las pastas celulósicas se obtuvieron en el mismo reactor de la autohidrólisis con una relación líquido/sólido de 8:1, concentración de hidróxido sódico del 10%, concentración de antraquinona del 0,5%, concentración de etanol del 20%, 40% y 60%, temperaturas de 150°C, 165°C y 180°C y tiempos de operación de 30 min, 60 min y 90 min. Se aplicó un diseño experimental de composición central y los resultados se modelizaron mediante aplicación de redes neuronales y sistemas borrosos.

Por último, se fabricaron hojas de papel de las pastas celulósicas obtenidas en un formador ENJO-F-39.71 de acuerdo a la norma UNE 57042-74 y se determinó el índice de tracción de acuerdo a la norma UNE 57054.

Brevemente, se pueden extraer las siguientes conclusiones de este apartado del plan de trabajo:

-Las características químicas de la madera de *Paulownia Fortunei* L. son similares por su contenido en celulosa, lignina, glucano, xilano, arabano y grupos acetilo a otras materias primas usadas en procesos de autohidrólisis y para obtención de pasta celulósica para papel. Por lo tanto, la madera de *Paulownia* es un material adecuado en ambos procesos. De la autohidrólisis se obtendría una fase líquida valorizable donde el mayor incremento en la concentración de xilooligómeros se ha observado a temperaturas entre 180 y 200°C. El punto óptimo de solubilización de componentes en relación con calidad de fibra celulósica sucede a 190°C (0.92 g/L de glucosa, 1.61 g/L de xilosa, 0.60 g/L de arabinosa, 0.93 g/L de ácido acético, 0.047 g/L de hidroximetilfurfural, 0.141 g/L de furfural y 14.66 g/L de oligómeros).

-La temperatura de pasteado es la variable más influyente sobre todas las variables dependientes del proceso de pasteado excepto sobre el contenido en lignina. Un incremento en la temperatura de pasteado ha tenido un efecto positivo sobre el número Kappa, contenido en

glucano, contenido en lignina y valores del índice de tracción. Sin embargo, ha tenido un efecto negativo sobre el rendimiento.

-En conjunto, como condiciones óptimas de operación en el pasteado de *Paulownia fortunei*, con un proceso organosolv etanol-sosa, podrían señalarse: baja concentración de etanol (20%-30%), temperatura elevada (180°C) y tiempo de pasteado corto (30 min). En estas condiciones, el rendimiento obtenido es aproximadamente de un 40%, sensiblemente mayor que los valores mínimos del 32% observado bajo condiciones de operación más severas.

La metodología, resultados experimentales y su discusión, de este bloque del Plan de Trabajo se recogen en su totalidad entre las publicaciones:

- New perspectives for *Paulownia fortunei* L. valorisation under autohydrolysis and pulp processing. Bioresource Technology (en prensa). 2007. Apéndice I.

- Optimization of *Paulownia fortunei* L. autohydrolysis-organosolv pulping as source of xylooligomers and cellulose pulp. Industrial and Engineering Chemistry and Research, 46 (2): 623-631. 2007. Apéndice J.

3. CONCLUSIONES

1) Se ha realizado un análisis comparativo de la composición química de *Arundo donax* y *Paulownia fortunei* con respecto a otras materias primas tales como madera de eucalipto, tallos de girasol o tagasaste. De dicho estudio se desprende que la madera de eucalipto es el material lignocelulósico con mayor contenido en glucano, su composición en lignina es de las más bajas (22.9%), sólo superado por los tallos de girasol (19.9%). Tanto el *Arundo donax* como la *Paulownia fortunei* no tienen unos contenidos en glucano excesivamente elevados (34.8 y 34.2%, respectivamente), no obstante la *Paulownia fortunei* tiene el mayor contenido en lignina (27.2%), situándose los valores de la misma para el Arundo en valores intermedios (23,0%). Los contenidos de sustancias extraíbles en el Arundo son muy elevados, alrededor del 10%.

2) Se ha llevado a cabo un proceso de autohidrólisis isoterma de *Arundo donax* en el rango de temperaturas: 150°C-195°C con tiempos de proceso entre 0 y 15 horas y una relación líquido/sólido constante de 8 g/g con el propósito de hidrolizar las hemicelulosas a oligómeros y monómeros y estudiar la influencia de las variables de operación sobre el rendimiento y composición de las fases líquida y sólida obtenidas tras el tratamiento de hidrólisis. Ha resultado un proceso adecuado para la producción de oligómeros a partir de *Arundo donax*

Se determinaron la concentración y composición de oligómeros en condiciones de máxima extracción. Pueden llegar a producirse (fase líquida) más de 17.7 g oligómeros/100 g de materia prima de partida y 4 g de grupos acetilo por cada 10 g de monómeros de xilosa en la materia prima original. Estos oligómeros suponen el 50% de la fracción de compuestos no volátiles. En estas condiciones de extracción máxima, la celulosa es cuantitativamente retenida en la fase sólida y ha sucedido una solubilización de la lignina en torno al 9%.

El rendimiento de la fase sólida de la hidrólisis fue del 65,7% con la indicada retención cuantitativa de la celulosa (entre el 93% y el 98%) y una solubilización de hemicelulosas entre el 59 y el 72%. Esta fase sólida es susceptible de un uso posterior en etapas de hidrólisis enzimática o procesos de deslignificación.

3) Sobre el mismo proceso anterior, de autohidrólisis isoterma de *Arundo donax* en el rango de temperaturas: 150°C-195°C con tiempos de proceso entre 0 y 15 horas y una relación líquido/sólido constante de 8 g/g, se ha estudiado la cinética de esta autohidrólisis, en condiciones isotermas, de *Arundo donax* con el objetivo de obtener modelos matemáticos que permitiesen la predicción de la concentración de diferentes componentes en el proceso. Se ha desarrollado dicho modelo cinético de acuerdo a una reacción pseudo homogénea de primer orden con dependencia de la temperatura según la ecuación de Arrhenius y también se ha realizado el ajuste utilizando una aproximación por factores de severidad comparando ambos. Estos modelos ha tenido en cuenta la naturaleza compleja de las hemicelulosas (considerando la existencia de cuatro fracciones en la materia prima: xilano, arabano, grupos acetilo y ácidos urónicos) y describen adecuadamente la evolución temporal de la concentración del xilano, arabano, grupos acetilo, xilooligosacáridos, arabinosacáridos, grupos acetilo unidos a oligómeros, ácido acético, arabinosa, ácidos urónicos, xilosa, furfural y los productos de

descomposición. Además, se han aplicado diversas estrategias para el cálculo de los parámetros del modelo comparándolas con las encontradas en la literatura. Los modelos cinéticos que se han obtenido ofrecen una buena adaptación a los datos experimentales.

En la tabla 12 se muestran los parámetros cinéticos del modelo presentado en la Figura 7, así como el coeficiente de regresión del ajuste entre el modelo y los datos reales.

Temperatura (°C)	150	165	180	195
α_X (adimensional)	0.808	0.808	0.808	0.808
α_{Ar} (adimensional)	0.940	0.940	0.940	0.940
A_{GA} (adimensional)	0.912	0.912	0.912	0.912
α_U (adimensional)	0.903	0.903	0.903	0.903
k_1 (h^{-1})	0.124	0.515	1.593	7.791
k_2 (h^{-1})	0.230	0.744	1.881	5.009
k_3 (h^{-1})	0.230	0.744	1.881	5.010
k_4 (h^{-1})	0.101	0.420	0.848	2.609
k_5 (h^{-1})	0.808	2.135	4.260	13.61
k_6 (h^{-1})	0.321	1.027	3.570	12.68
k_7 (h^{-1})	0.236	1.093	3.236	9.221
k_8 (h^{-1})	0.109	0.299	0.981	4.655
k_9 (h^{-1})	0.151	0.587	1.920	6.432
k_{10} (h^{-1})	0.380	0.974	1.289	3.850
k_{11} (h^{-1})	0.175	0.603	1.883	8.654
R^2 for Xn	0.983	0.997	0.994	0.988
R^2 for XO	0.938	0.983	0.967	0.942
R^2 for X	0.960	0.995	0.967	0.942
R^2 for Arn	0.992	0.991	0.993	0.988
R^2 for ArO	0.947	0.815	0.875	0.759
R^2 for Ar	0.931	0.950	0.918	< 0.7
R^2 for F	0.970	0.999	0.984	0.956
R^2 for Acn	0.997	0.998	0.998	0.995
R^2 for AcO	0.994	0.995	0.988	0.969
R^2 for UAn	0.998	0.996	0.985	0.970

* para más información de las leyendas consultar el Apéndice F

Tabla 12. Valores de los parámetros cinéticos del modelo de la figura 7

El modelo cinético propuesto junto con los parámetros obtenidos proporciona una buena interpretación de los datos experimentales.

4) Se ha realizado un proceso de fraccionamiento secuencial de *Arundo donax* someténdolo a un tratamiento hidrotérmico para obtener una fase líquida valorizable y

considerado la influencia de ese “pretratamiento hidrotérmico” sobre una segunda etapa de fraccionamiento por deslignificación organosolv, con etanol, del residuo sólido procedente de la hidrólisis. En esta segunda etapa se ha estudiado la influencia de las condiciones de operación (concentración de etanol, temperatura y tiempo de pasteado) sobre el rendimiento, índice kappa, viscosidad y contenido en glucano de las pastas celulósicas resultantes para optimizar las condiciones de operación. Este proceso de pasteado etanol-agua, se ha revelado como un proceso adecuado para el tratamiento del residuo sólido de la autohidrólisis.

De la primera etapa, la autohidrólisis, se han obtenido diferentes fases líquidas en las que se observa un gran incremento en el contenido de xilooligómeros dentro de un rango de temperaturas de operación de 185°C a 200°C. Sin embargo, el máximo contenido en glucosa y xilosa se ha obtenido a 180°C.

La temperatura de pasteado es la variable con una mayor influencia sobre las variables dependientes con excepción del índice kappa. Un incremento en la temperatura de pasteado ha tenido un efecto positivo en el desarrollo de la viscosidad, índice kappa y contenido en glucano. Sin embargo, ha tenido en efecto negativo sobre el rendimiento en pasta celulósica.

De acuerdo a los resultados obtenidos, una pasta celulósica adecuada, con un rendimiento, viscosidad y valores de índice kappa aceptables, puede obtenerse operando a alta temperatura (200°C), tiempo de operación (130 min.) y una concentración de etanol del 60%. En estas condiciones los valores de índice kappa y rendimiento de las pastas celulósicas obtenidas a partir de los residuos sólidos de la autohidrólisis de *Arundo donax* son similares a los obtenidos en un procesos de pasteo “directo” de la materia prima.

5) El proceso de fraccionamiento descrito se ha extendido a la fabricación de hojas de papel a partir de las pastas celulósicas indicadas y se ha estudiado la influencia de las condiciones de operación del proceso de pasteado organosolv (concentración de etanol, temperatura y tiempo de operación) sobre las propiedades físicas de las hojas de cara a determinar las mejores condiciones de pasteado para la obtención de un papel de calidad. Además, se ha realizado un proceso de refinado para mejorar la calidad de dichas hojas de papel.

Se concluye que no es adecuada la utilización de una temperatura de operación en el proceso de autohidrólisis de la materia prima superior a 185°C para asegurar una degradación de la fibra de celulosa mínima y que la fracción de compuestos extraíbles que pueden generar problemas potenciales relacionados con el “pitch” no sea excesiva. Por otro lado a esta temperatura, se han extraído ya la mayor parte de la fracción hemicelulósica (oligómeros y algunos monómeros).

La temperatura de operación en el proceso de pasteado organosolv, ha sido la variable independiente con más influencia sobre el desarrollo de las características físicas de las hojas de papel. Operando a temperaturas de 200°C, concentración de etanol del 60% y tiempos de operación elevados (130 min) se obtienen hojas con valores adecuados de los principales

índices relacionados con la caracterización física de las hojas de papel. Concretamente, valores del índice de tracción de 17 kNm/kg, índice de estallido de 0.58 kPam²/g e índice de desgarro de 0.95kNm²/g.

El proceso de refinado utilizado ha elevado sustancialmente los valores de estos índices. Un 125.9% para el índice de tracción, un 113.6% para el índice de estallido y un 39.8% para el índice de desgarro.

6) Referente a la madera de *Paulownia fortunei*, destacar que sus propiedades químicas son similares a las de otros materiales lignocelulósicos susceptibles de ser tratados por procesos combinados de autohidrólisis y pasteo.

El proceso de autohidrólisis se ha mostrado especialmente efectivo en el rango comprendido entre 180-200°C, en el que se ha verificado el mayor incremento en la concentración de xilooligómeros. El óptimo de compuestos solubilizados está en el punto de 190°C (0.92 g/L glucosa, 1.61 g/L de xilosa, 0.60 g/L de arabinosa, 0.93 g/L de ácido acético, 0.047 g/L de hidroximetilfurfural, 0.141 g/L de furfural y 14.66 g/L de oligómeros).

La temperatura se muestra como la variable más influyente en el proceso de pasteado, excepto para el contenido en lignina de la pasta resultante. Por ello, la temperatura tiene un efecto positivo sobre el número kappa, contenidos en glucano y lignina así como el índice de rotura. No obstante, tiene un efecto negativo sobre el rendimiento del proceso.

Las condiciones óptimas se han encontrado a bajas concentraciones de etanol (20-30%), alta temperatura (180°C) y bajo tiempo de operación (30 min.) En estas condiciones el rendimiento se sitúa alrededor del 40%, el número kappa en 46.9, la viscosidad en torno a 700 mL/g, contenido en glucano y lignina de 81.4 y 6.82%, respectivamente.

7) En cuanto a las propiedades físicas, los valores de las mismas han sido muy aceptables, teniendo en cuenta que se ha medido sobre pasta cruda sin refinar. Así, se ha medido un índice de rotura, estallido y desgarro de 28.87 N m/g , 1.22 kPa m²/g y 1.23 kN m²/g, respectivamente. La blancura de las hojas se ha situado en 27.4% ISO. Dichas condiciones óptimas se han medido en los valores de temperatura, tiempo y concentración de etanol descritos en el punto anterior.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abatzoglou, N. y Chornet, E. (1998). Acid hydrolysis of hemicelluloses and cellulose: theory and applications. En: Polysaccharides: structure, diversity and functional versatility. Ed. Marcel Dekker Inc. pp. 1007- 1045.
- Abatzoglou, N., Chornet, E., Belkacemi, K., Overend, R.P. (1992). Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosic fractionation. Chem. Eng. Sci., 47: 1109- 1112.
- Abatzoglou, N., Koeberle, P.G., Chornet, E., Overend, R.P. y Koukios, E.G. (1990). An application to medium consistency suspensions of hardwoods using a plug flow reactor. Can. J. Chem. Eng., 68: 627- 638 (1).
- Conner, A. H. (1984). Kinetic modelling of hardwood prehydrolysis. Part I: Xylan removal by water prehydrolysis. Wood Fiber Sci., 16: 268- 277.
- Ackerson, M., Ziobro, M., Gaddy, J.L. (1981). Two stage acid hydrolysis of biomass. Biotechnol. Bioeng. Symp., 11: 103- 112
- Ahmed, A., Carrasco, F., Kokta, B.V. (1994). High- yield pulping using alcohol pretreated aspen. J. Pulp Paper Sci., 20(1): 9- 13.
- Alaejos, G., (2003). Obtención de pasta celulósica a partir de madera procedente de la poda de encina (*Quercus ilex* L.). Tesis Doctoral. Universidad de Huelva.
- Alfaro, A., (2004). Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* (L.F.) var. *Palmensis* (Christ) como materia prima para la obtención de pastas celulósicas mediante tecnologías limpias. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva.
- Allen, S.G., Kam, L.C., Zemann, A.J. y Antal, M.J. (1996). Fractionation of sugar cane with hot, compressed, liquid water. Ind. Eng. Chem. Res., 35: 2709- 2715.
- Anglès, M.N., Montané, D., Ferrando, F. y Salvadó, J. (1998). Properties of binderless panels from thermomechanical aqueous vapor exploded residual softwood. En: 8º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química.
- Anglès, M.N., Reguant, J., Martínez, J.M., Farriol, X., Montané, D. y Salvadó, J. (1997). Influence of the ash fraction on the mass balance during the summative analysis of high- ash content lignocellulosics. Biores. Technol., 59: 185- 193.
- Aoyama, M. (1996). Steaming of bamboo grass. II. Characterization of solubilized hemicellulose and enzymatic digestibility of water- extracted residue. Cellulose Chem. Technol., 30: 385- 393.
- Aoyama, M. y Seki, K. (1994). Chemical characterization of solubilized xylan from steamed bamboo grass. Holz Roh Werkst., 52: 388-391.
- Aoyama, M., Seki, K. (1999). Acid catalysed steaming for solubilisation of bamboo grass xylan. Biores. Technol., 69: 91- 94.
- Aoyama, M., Seki, K. y Saito, N. (1995). Solubilization of bamboo grass xylan by steaming treatment. Holzfoschung, 49: 193- 196.
- Atchinson, J.E. (1998). Update on global use of non- wood plant fibers and some prospects for their greater use in the United States. North American Nonwood Fiber Symposium. Atlanta, 1- 3.
- Atchison, J.E., McGovern, J.N. (1993). History of paper and the importance of nonwood plant fibers. En: Paper and paper manufacture. Tappi Press. Atlanta. Estados Unidos.

- Avellar, B.K. y Glasser, W.G. (1998). Steam- assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. *Biomass Bioenerg.*, 14: 205- 218.
- Ayan, S., Sivacioglu, A., Bilir, N. (2006). Growth variation of *Paulownia* Sieb. And Zucc. Species and origins at the nurse stage in Kastamonu- Turkey. *Journal of Environmental Biology*, 27 (3): 499- 504.
- Aziz, A.A., Husin, M., Mokhtar, A. (2002). Preparation of cellulose from oil palm empty fruit bunches via ethanol digestion: Effect of acid and alkali catalyts. *J. Oil Palm Res.* 14 (91): 9- 14.
- Ballerini, D., Desmarquest, J.P., Pourquié, J., Nativel, F., Rebeller, M. (1994). Ethanol production from lignocellulosics: large scale experimentation and economics. *Biores. Technol.*, 50: 17- 23.
- Ballesteros, I., Oliva, J.M., Navarro, A.A., González, A., Carrasco, J., Ballesteros, M. (2000). Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 84- 86: 97- 100.
- Barba, C., Reguant, J., Farriol, X., Montané, D. (2000). Carboxymethyl cellulose from waste lignocellulosic pulps produced by a fast soda/AQ process. *J. Wood Chem. Technol.*, 20: 185- 204.
- Bardet, M., Lundquist, K., Parkas, J., Robert, D., Von Unge, S. (2006). C- 13 assignments of the carbon atoms in the aromatic rings of lignin model compounds of the arylglycerol beta- aryl ether type. *Magnetic Resonance Chemistry*, 44 (10): 976- 979.
- Barnet, D., Excoffier, G. y Vignon, M. (1989). Valorisation de la biomasse lignocellulosique: autohydrolyse rapide de copeaux de bois de peuplier. *Bull. Soc. Chim. Fran.*, 6: 836- 843.
- Baugh, K.D. y McCarty, P.L. (1988). Thermochemical pretreatment of lignocellulose to enhance methane fermentation: I. Monosaccharide and furfurals hydrothermal decomposition and product formation rates. *Biotechnol. Bioeng.*, 31: 50-61.
- Baugh, K.D., Levy, J.A. y McCarty, P.L. (1988). Thermochemical pretreatment of lignocellulose to enhance methane fermentation: II. Evaluation and application of pretreatment model. *Biotechnol. Bioeng.*, 31: 62-70.
- Bergmann, B.A. (2003). Five years of *Paulownia* field trials in North Carolina. *New Forests*, 25 (3): 185- 199.
- Bertran, M. y Dale, B.D. (1985). Enzymatic hydrolysis and recrystallization behavior of initially amorphous cellulose. *Biotechnol. Bioeng.* 27: 177- 181.
- Bhat, R. V.; Virmani, K. C. (1951). Indigenous cellulosic raw materials for the production of pulp, paper, and board. I. Pulp for writing and printing papers from *Arundo donax*. *Indian Forest Leaflet* , No. 123, 9 pp.
- Biermann, C.J., Schultz, T.P. y McGinnis, G.D. (1984). Rapid steam hydrolysis/extraction of mixed hardwoods as a biomass pretreatment. *J. Wood Chem. Technol.*, 4: 111- 128.
- Bjerre, A.B. y Schmidt, A.S. (1997). Development of chemical and biological processes for production of bioethanol: optimization of the wet oxidation process and characterization of products. Informe Risø- R- 967(EN). ISBN: 87- 550- 2279- 0. Roskilde, Dinamarca. pp. 422- 429.
- Blanch, H.W., Wilke, C.R. (1983). Sugars and chemicals from cellulose. *Rew. Chem. Eng.*, 1: 71- 120.

- Bonn, G., Concin, R., Bobleter, O. (1983). Hydrothermolysis - a new process for the utilization of biomass. *Wood Sci. Technol.*, 17: 195- 202.
- Boocock, D.G.B. y Kosiak, L. (1988). A scanning electron microscope study of structural changes during the liquefaction of poplar sticks by rapid aqueous thermolysis. *Can. J. Chem. Eng.*, 66: 121-126.
- Bouajila, J., Dole, P., Joly, C., Limare, A. (2006). Some laws of a lignin pasticization. *J. Appl Polymer Sci.*, 102 (2): 1445- 1451.
- Bouchard, J., Garnier, G., Vidal, P., Chornet, E., Overend, R.P. (1990). Characterization of depolymerised cellulosic residues. Part 2: Residues derived from ethylene glycol solvolysis of cellulose. *Wood Sci. Technol.*, 24: 159- 169.
- Bouchard, J., Hguyen, T.S., Chornet, E. y Overend, R.P. (1991). Analytical methodology for biomass pretreatment. Part 2: characterization of the filtrates and cumulative product distribution as a funcion of treatment severity. *Biores. Technol.*, 36: 121-131.
- Boussaid, A., Robinson, J.Cai, Y., Gregg, D.J. y Saddler, J.N. (1999). Fermentability of the hemicellulose- derived sugars from steam- exploded softwood (douglas fir). *Biotechnol. Bioeng.*, 64: 284- 289.
- Brennan, A., Hoagland, W., Schell, D.J. (1986). High temperature acid hydrolysis of biomass using an engineering- scale plug flow reactor: results of low solids testing. *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 17: 53- 70.
- Brito, J.A. (1997). Fuelwood utilization in Brazil. *Biomass Bioenerg*, 12: 69- 74.
- Brownell, H.H., Yu, E.K.C. y Saddler, J.N. (1986). Steam- explosion pretreatment of wood: effect of chip size, acid, moisture content and pressure drop. *Biotechnol. Bioeng.*, 28: 792- 801.
- Browning, B.L. (1967). *Methods of wood chemistry*. Ed. John Wiley & Sons. New York.
- Burstcher, E., Bobleter, O., Schwald, W., Concin, R. y Binder, H. (1987). Chromatographic analysis of biomass reaction products produced by hydrothermolysis of poplar wood. *J. Chromatogr.*, 390: 401- 412.
- Cai, J., Huang, S. y Zeng, S. (1997). Studies on conversion corncobs into xylo- oligosaccharides by fungi. *Weishengwuxue Tongbao*, 24: 91- 94.
- Campbell, J. M., Fahey Jr., G. C. y Wolf, B. W. (1997a). Selected indigestible oligosaccharides affect large bowel mass, cecal and fecal short- chain fatty acids, pH and microflora in rats. *J. Nutr.*, 127: 130- 136.
- Campbell, J. M., Fahey, G. C., DeMichele, S. J. y Garleb, K. A. (1997b). Metabolic characteristics of healthy adult males as affected by ingestion of a liquid nutritional formula containing fish oil, oligosaccharides, gum arabic and antioxidant vitamins. *Food Chem. Toxicol.*, 35: 1165- 1176.
- Caparrós, S., Ariza, J., Garrote, G., López, F., Díaz, M.J. (2007). Optimization of *Paulownia fortunei* L. autohydrolysis- organosolv pulping as source of xylooligomers and cellulose pulp. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 623- 631
- Caparrós, S., Garrote, G., Ariza, J., López, F. (2006). Autohydrolysis of *Arundo donax* L., a kinetic assessment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (26): 8909- 8920.

- Carrasco, F. (1989). Fundamentos del fraccionamiento de la biomasa. *Afinidad*, 46: 425- 429.
- Carrasco, F., Chornet, E., Overend, R.P. y Heitz, M. (1986). Fractionnement de deux bois tropicaux (Eucalyptus et Wapa) par traitement thermomecanique en phase aqueuse. Partie I: Conversion et profils de solubilisation. *Can. J. Chem. Eng.*, 64: 986- 993.
- Carrasco, F., Chornet, E., Overend, R.P. y Heitz, M. (1987). Fractionnement de deux bois tropicaux (Eucalyptus et Wapa) par traitement thermomecanique en phase aqueuse. Partie II: Caracteristiques chimiques des résidus et considerations cinetiques sur la solubilisation des hemicelluloses. *Can. J. Chem. Eng.*, 65: 71- 77.
- Carrasco, J. E., Sáiz, M. C., Navarro, A., Soriano, P., Sáez, F. y Martínez, J. M. (1994). Effects of dilute acid and steam pretreatments on the cellulose structure and kinetics of cellulosic fraction hydrolysis by dilute acids in lignocellulosic materials. *App. Biochem. Biotechnol.*, 45- 46: 23- 34.
- Carrol, K. K., Kurowska, E.M. y Guthrie, N. (1999). Use of citrus limonoids and flavonoids as well as tocotrienols for the treatment of cancer. Patente mundial nº WO9915167.
- Carvalheiro, F., Garrote, G., Parajó, J.C., Pereira, H., Gírio, F.M. (2005). Kinetic Modeling of Brewery's Spent Grain Autohydrolysis. *Biotechnol. Prog.*, 21: 233- 243.
- Casey, J.P. (1990). Pulpa y papel. Vol. 1. Noriega- Limusa. México.
- Chen, L. F. y Gong, C. S. (1985). Fermentation of sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate to xylitol by a hydrolysate- acclimatized yeast. *J. Food Sci.*, 50: 226- 228.
- Chirko, C.P.; Gold, M.A.; Nguyen, P.V.; Jiang, J. P.(1996). Influence of direction and distance from trees on wheat yield and photosynthetic photon flux density (Qp) in a *Paulownia* and wheat intercropping system. *Forest Ecol. Manag.*, 83 (3), 171-180.
- Claassen P., Van Lier, J.B., Contreras, A., Van Niel, E., Sijtsma, L., Stams, A., de Vriess, S.S., Weusthuis, R.A. (1999). Utilisation of biomass for the supply of energy carriers. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 52 : 741- 755.
- CLAEK, T.A. y Mackie, K.L. (1984). Fermentation inhibitors in wood hydrolysates derived from the softwood *Pinus radiata*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 34B: 101- 110.
- Claye, S.S., Idouraine, A., Weber, C.W. (1996). Extraction and fractionation of insoluble fiber from five fiber sources. *Food Chem.*, 57: 305- 310.
- Clydesdale, F. M. (1997). A proposal for the establishment of scientific criteria for health claims for functional foods. *Nutr. Res.*, 55: 413- 423.
- Conner, A. H. (1984). Kinetic modelling of hardwood prehydrolysis. Part I: Xylan removal by water prehydrolysis. *Wood Fiber Sci.*, 16: 268- 277.
- Conner, A.H. ; Lorenz, L.F. (1986). Kinetic modelling of hardwood prehydrolysis. Part III: Water and dilute acetic acid of southern red oak prehydrolysis. *Wood Fiber Sci.*, 18:248- 263.
- Creamer, A.W., Blackner, B.A. y Lora, J.H. (1997). Properties and potential applications of a low- molecular- weight lignin fraction from organosolv pulping. 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Montreal, Canada p 21:1- 4.
- Crittenden, R. G. y Playne, M. J. (1996). Production, properties and applications of food- grade oligosaccharides. *Trends Food Sci. Technol.*, 7: 353- 361.

- Cronlund, M., Powers, J. (1992). Bleaching of ALCELL organosolv pulps using conventional and nonchlorine bleaching sequences. TAPPI J., 75 (6):184- 194.
- Curley, A. D. (1993). Paulownia Growing rapidly outside Asia. J. Forest, 91 (6), 41.
- Czernik, S., French, R., Feik, C., Chornet, E. (2000) Production of hydrogen from biomass by pyrolysis/steam reforming. In :Gregoire- Padró, D., Lau, D., editors. Advances in hydrogen energy. New York : Kluwe Academic/Plenum Publishers, 87- 91
- Dapía, S., Santos, V., Parajó, J.C. (2000). Formic acid- peroxiformic acid pulping of *Fagus sylvatica*. J. Wood Chem. Technol., 20: 395- 413.
- Debus, D., Methner, H., Schulze, D., Dellweg, H. (1983). Fermentation of xylose with the yeast *Pachysolen tannophilus*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 17: 287- 291.
- Dekker, R.F.H., Wallis, A.F.A. (1983). Autohydrolysis- Explosion as pretreatment for the enzymic saccharification of sunflower seed hulls. Biotechnol. Lett., 5: 311- 316.
- Demichele, M., Cardinale, G., Nanna, F., Zimbardi, F. y Viggiano, D. (1998). Innovative products from steam- exploded residual biomasses. En: 8º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química.
- Demichele, S. J., Garled, K. McEwen, W. y Fuller, M. K. (1999). Nutritional product for a person having ulcerative colitis. Patente de Estados Unidos nº US 5952314.
- Demirbas, A. (2007). Progress and recent trends in bioguels. Prog. Energ. Combustion Sci., 33: 1- 18.
- Dhara, K., Glasser, W. G., Kaar, W. E., Palmer, J. K. y Rauschenberg, N. C. (1991). Isolation of oligosaccharides from biomass. Patente mundial nº WO 9118000.
- Díaz, M.J., Alfaro, A., García, M.M., Eugenio, M.E., Ariza, J., López, F. (2004). Ethanol pulping from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp *palmensis*). A New Promising Source for Cellulose Pulp. Ind. Eng. Chem. Res., 43: 1875- 1881.
- Dohnalek, M. I. H., Ostrom, K. M. y Hilty, M. D. (1998a). Use of indigestible oligosaccharides to prevent gastrointestinal infections and reduce duration of diarrhea in humans. Patente de Estados Unidos nº US5827526.
- Dohnalek, M. I. H., Ostrom, K. M. y Hilty, M. D. (1998b). Use of indigestible oligosaccharides to reduce the incidence of otitis media in humans. Patente de Estados Unidos nº US5849324.
- Duke, J.A. (1979). Ecosystematic data on economic plants. Quart. J. Crude Drug Res., 17(3-4):91-110.
- Duke, J.A. (1981). The gene revolution. Paper 1. p. 89-150. In: Office of Technology Assessment, Background papers for innovative biological technologies for lesser developed countries. USGPO. Washington.
- Ebringerová, A. y Heinze, T. (2000). Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties, 1. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. Macromol. Rapid Commun., 21: 542- 556.
- Ebringerová, A. y Hromádková, Z. (1999). Xylan of industrial and biomedical importance. Biotech. Gen. Eng. Rev., 16: 325- 346.

- Ede, F. J.; Auger, M.; Green, T. G. A. (1997) Optimizing root cutting success in *Paulownia* spp. *J. Hortic. Sci.*, 72 (2), 179-185.
- El-Sakhawy, M, Fahmy, Y., Ibrahim, A.A., Lonnberg, B. (1996). Organosolv pulping. 3. Ethanol pulping of wheat straw. *Cell. Chem. Technol.*, 30(1- 2): 161- 174.
- El-Sakhawy, M., Fahmy, Y., Ibrahim, A.A., Lonnberg, B. (1995). Organosolv pulping 2. Ethanol pulping of cotton stalks. *Cell. Chem. Technol.*, 29 (3):315-329.
- Falkehag, S.I. (1975). Lignin in materials. *App. Polym. Symposium*, 28: 247- 257.
- Fan, L.T., Gharpuray, M.M., Lee, Y.H. (1987). *Cellulose hydrolysis*. Ed. Springer- Verlag. Berlín.
- Felipe, M. G. A., Mancilha, I. M., Vitolo, M., Roberto, I. C., Silva, S. S., Rosa, S. A. M. (1993). Preparação de xylitol por fermentação de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana- de- açúcar. *Arq. Biol. Technol.* 36: 103- 114.
- Fengel, D. y Wegener, G. (1984). *Wood. Chemistry, ultrastructure, reactions*. Ed. Walter de Gruyter. Berlín.
- Ferapontova, E.E., Castillo, J., Gorton, L., (2006). Bioelectrocatalytic properties of lignin peroxidase from *Phanaerochaete chrysosporium* in reactions with phenols, catechols and lignin- model compounds. *Biochemistry and Biophysic Acta General Subject*, 1760 (9): 1343- 1354.
- Fernández- Rodríguez, N. (1996). Desarrollo de pulpas y papeles de bagazo. *Revista ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar*, 30:114- 129.
- Ferraz, A., Baeza, J., Rodriguez, J., Freer, J. (2000). Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate análisis. *Biores. Technol.*, 74 (3): 201- 212.
- Finell, M. (2003). The use of reed canary- grass (*Phalaris arundinacea*) as a short fibre raw material for the pulp and paper industry. Tesis doctoral. Swedish University of Agricultural Sciences. Umea. Sweden.
- Focher, B., Marzetti, A., Beltrame, P.L. y Avella, M. (1998). Steam exploded biomass for the preparation of conventional and advanced biopolymer- based materials. *Biomass Bioenerg.*, 14: 187- 194.
- Fontana, J.D., Ramos, L.P. y Deschamps, F.C. (1995). Pretrated sugar cane bagasse as a model for cattle feeding. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 51-52: 105-116.
- Frazer, F. R. y McCaskey, T. A. (1989). Wood hydrolyzate treatments for improved fermentation of wood sugars to 2, 3- butanediol. *Biomass Bioenerg.*, 18: 31- 42.
- Fujikawa, S., Okazaki, M. y Matsumoto, N. (1991). Effect of xylooligosaccharide on growth of intestinal bacteria and putrefaction products. *J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.*, 44: 37- 40.
- Galbe, M., Zacchi, G. (2002). A review of the production of ethanol from softwood. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 59: 618- 628.
- García- Jaldon, C, Dupeyre, D. y Vignon, M.R. (1998). Fibres from semi- retted hemp bundles by steam explosion treatment. *Biomass Bioenerg.*, 14: 251- 260.
- Gardner, D.J. y Sellers, T. (1986). Formulation of a lignin- based plywood adhesive from steam- exploded mixed hardwood lignin. *For. Prod. J.*, 36: 61- 67.

- Garrote G, Domínguez H, Parajó JC. (2002). Autohydrolysis of corncob: study of non-isothermal operation for xylooligosaccharide production. *J. Food Eng.*, 52 (3): 211- 218.
- Garrote, G., Domínguez, H., Parajó, J.C. (1999). Mild autohydrolysis: and environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74: 1101- 1109.
- Garrote, G., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2001). Kinetic modelling of corncob autohydrolysis. *Proc. Biochem.*, 36: 571- 578.
- Garrote, G., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2004). Production of substituted oligosaccharides by hydrolytic processing of barley husks. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43: 1608- 1614.
- Garrote, G., Eugenio, M.E., Díaz, M.J., Ariza, J., López, F. (2003). Hydrothermal and pulp processing of Eucalyptus wood. *Biores. Technol.*, 88, 61- 68.
- Gibson, G. R. y Roberfroid, M. B. (1995). Dietary modulation of the human colonic microbiota: introducing the concept prebiotics. *J. Nutr.*, 125: 1401- 1412.
- Girard, R. D., Van Heiningen, A.R.P. (1997). Yield determination and mass balance closure of batch ethanol-based solvent cookings. *Pulp Paper Can.*, 98 (8): 65- 68.
- Gírio, F. M., Amaro, C., Azinheira, H., Pelica, F. y Amaral- Collaço, M. T. (2000). Polyols production during single and mixed substrate fermentations in *Debaryomyces hansenii*. *Biores. Technol.* 71: 245- 251.
- Glasser, W.G. (1990). Lignina. En: *Pulpa y papel. Química y tecnología química*. Ed. Wiley & Sons, Inc. México D.F. pp. 71- 150.
- Goldstein, I., Pereira, J., Pittman, B., Strouse, B., Scaringelli, F. (1983). The hydrolysis of cellulose with superconcentrated hydrochloric acid. *Biotechnology and Bioenerg. Symposium*, tomo 13 de *Biotechnology and Bioenerg. Symposium*, 17- 25
- Gominho J, Fernandez J, Pereira H. (2001). *Cynara cardunculus L - a new fibre crop for pulp and paper production*. *Ind. Crop. Prod.* , 13 (1):1- 10
- Gonçalves, R., Ruzene, S., (2003). Influence of pressure in ethanol/water pulping of sugarcane bagasse. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 105: 195- 204.
- Gosselink, R., Dam, J., Zomers, F. (1995). Combined CLAE analysis of organic acids and furans during organosolv pulping of fiber hemp. *J. Wood Chem.*, 15 (1): 1- 25.
- Goudriaan, F., van de Beld, B., Boerefijn, F.R., Bos, G.M., Naber, J.E., van der Wal, S. y Zeevalkink, J.A. (2000). Thermal efficiency of the HTU® process for biomass liquefaction. Conferencia: *Progress in thermochemical biomass conversion*. Tyrol, Austria
- Goyal, G.C., Lora, J.H., Pye, E.K. (1992). Autocatalyzed organosolv pulping of hardwoods: Effect of pulping conditions on pulp properties and characteristics of soluble and residual lignin. *TAPPI J.*, 75(2): 110- 116.
- Grant, G.A., Han, Y.W., Anderson, A.W., Frey, K.L. (1977). Kinetics of straw hydrolysis. *Dev. Ind. Microb.*, 18: 599- 611.
- Gray, K.A.; Zhao, L.; Emptage, M. (2006). *Bioethanol*. *Curr. Op. Chem. Biol.*, 10: 141- 146.

- Grouss, W.R., Converse, A.O. y Grethlein, H.E. (1986). Effect of steam explosion pretreatment on pore size and enzymatic hydrolysis of poplar. *Enzyme Microb. Technol.*, 16: 933- 943.
- Guha, S.R.D., Sirmokadam, N.N., Goudar, T.R., Dhopeswar, R. (1987). Pulping of rice straw by pollution free organosolv process. *IPPTA*, 24 (1): 24- 26.
- Hakansson, H., Sjöberg, L.A., Ahlgren, P. (1996). Autocatalyzed ethanol pulping of reed canary grass. *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 11 (2):100- 104.
- Hamelinck, C.H., Faaij, A.P.C. (2006). Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy* 34: 3268-3283
- Hauserman, W. (1995). From fundamental gasification research to commercial energy production: engineering and economic aspects. En: *Biomass for energy, environment, agriculture and industry*. Ed. Pergamon. Oxford. pp. 1836- 1841
- Heikkinen J.M., Hordijk J.C., de Jong W., Spliethoff H. (2004). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71: 883-900.
- Heitz, M., Capek- Ménard, E., Koeberle, P.G., Gagné, G., Chornet, E., Overend, R.P., Taylor, J.D. y Yu, E. (1991). Fractionation of *Populus tremuloides* at the pilot plant scale: optimization of steam pretreatment conditions using the STAKE II technology. *Biores. Technol.*, 35: 23- 32.
- Heitz, M., Carrasco, F., Rubio, M., Chauvette, G., Chornet, E., Jaulin, L. y Overend, R.P. (1986). Generalized correlations for the aqueous liquefaction of lignocellulosics. *Can. J. Chem. Eng.*, 64: 647- 650.
- Heitz, M., Wu, G., Lapointe, J. y Rubio, M. (1995a). Hydrolytic depolymerization of a steam explosion lignin. *J. Wood Chem. Technol.*, 15: 515- 528.
- Helmy, S.A., Abou- State, M.A. (1994). Viscose pulps from Egyptian bagase by alkaline solvent pulping. *Cell. Chem. Technol.*, 28 (1): 29- 33.
- Hergert, H.L. (1998). Developments in organosolv pulping. An overview. In: *Environmental friendly technologies for the pulp and paper industry*. R.A. Young and M. Akhtar Eds. John Wiley and Sons Inc., New York, 5- 67.
- Hespell, R.B. (1998). Extraction and characterization of hemicellulose from the corn fiber produced by corn wet - milling processes. *J. Agric. Food Chem.*, 46: 2615- 2619.
- Hiroyuki, H., Masayasu, T. y Toshiro, S. (1995). Agent for improving glucose tolerance disorder. Patente de Japón nº JP7324036.
- Holtzapple, M.T. (1993a). Hemicelluloses. En: *Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition*. Ed. Academic Press. Londres. pp. 2324- 2334.
- Holtzapple, M.T. (1993b). Cellulose. En: *Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition*. Ed. Academic Press. Londres. pp. 758- 767.
- Holtzapple, M.T. (1993c). Lignin. En: *Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition*. Ed. Academic Press., Londres. pp. 2731- 2738.
- Hon, D.N.S. (2000). Pragmatic approaches to utilization of natural polymers: challenges and opportunities. En: *Natural polymers and agrofibers composites*. Ed. EMBRAPA Instrumentação agropecuária. São Carlos.

- Hörmeyer, H.F., Schwald, W., Bonn, G. y Bobleter, O. (1988). Hydrothermolysis of birch wood as pretreatment for enzymatic saccharification. *Holzforschung*, 42: 95- 98.
- Hsu, T.- A., Himmel, M., Schell, D., Farmer, J. y Berggrem, M. (1996). Design and initial operation of a high-solids, pilot- scale reactor for dilute- acid pretreatment of lignocellulosic biomass. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 57- 58: 3- 18.
- Hultholm, Tom; Robertsen, Leif; Lonnberg, Bruno; Henricson, Kaj; Laxen, Torolf. (1998). The IDE-process a new concept suitable for softwood, hardwood and nonwood. *Advances in Lignocellulosics Chemistry for Ecologically Friendly Pulping and Bleaching Technologies, European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, 5th, University of Aveiro, Aveiro, Port.*, 577-580.
- Hunt, R. (2004). Oil palm (*Elaeis guineensis*). En: www.newcrops.uq.edu.au/newslett/ncn10214.htm.
- Ikken, Y., Morales, P., Martínez, A., Marín, M. L., Haza, A. I. y Cambero, M. I. (1999). Antimutagenic effect of fruit and vegetable ethanolic extracts against N- nitrosamines evaluated by the Ames test. *J. Agric. Food Chem.*, 47: 3257- 3264.
- Imaizumi, K., Nakatsu, Y., Sato, M., Sedarnawati, Y. y Sugano, M. (1991). Effects of xylooligosaccharides on blood glucose, serum and liver lipids and cecum short- chain fatty acids in diabetic rats. *Agric. Biol. Chem.*, 55: 199- 205.
- Ishihara, M., Nojiri, M., Hayashi, N. y Shimizu, K. (1996). Isolation of xylan from hardwood by alkali extraction and steam treatment. *Mokuzai Gakkaishi*, 42: 1211- 1220.
- Ito, A., Shamon, L. A., Yu, B., Mata- Greenwood, E., Lee, S. K., van Breemen, R. B., Mehta, R. G., Farnsworth, N. R., Fong, H. H. S., Pezzuto, J. M., Kinghorn, A. D. (1998). Antimutagenic constituents of *Casimiroa edulis* with potential cancer chemopreventive activity. *J. Agric. Food Chem.*, 46: 3509- 3516.
- Izumi, Y. Kojo, A. 2003. Long- chain xylooligosaccharide compositions with intestinal function- improving and hypolipemic activities, and their manufacture. JP Patent 2003048901
- Jaskari, J., Kontula, P., Siitonen, A., Jousimies- Somer, H., Mattila- Sandholm, T. y Poutanen, K. (1998). Oat β - glucan and xylan hydrolysates as selective substrates for *Bifidobacterium* and *Lactobacillus* strains. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 49: 175- 181.
- Jayme, G., Hindenburg, K. G., Harders-Steinhauser, M. (1948). A comparison of the suitability of various annual plants as raw materials for the manufacture of sulfate pulps. *Papier*, 2 (45-56): 95-105.
- Jefferson, M. (2006). Sustainable energy development : performance and prospects. *Renew Energy*, 31: 571- 582
- Jeong, K. J., Park, I. Y., Kim, M.S. y Kim S. C. (1998). High- level expression of an endoxylanase gene from *Bacillus* sp. in *Bacillus subtilis* DB104 for the production of xylobiose from xylan. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 50: 113- 118.
- Jiménez, L., Angulo, V., García, E., Rodríguez, A. (2004c). Cellulosic pulp from vine tendrils. *Afinidad*, 61 (511): 194- 203.
- Jiménez, L., De la Torre, M.J., Ferrer, J.L., García, J.C. (1999). Influence of process variables on the properties of pulp obtained by ethanol pulping of wheat straw. *Process Biochem.*, 35 (1- 2): 143- 148.

- Jiménez, L., Maestre, F. y Pérez, I. (1997a). Disolventes orgánicos para la obtención de pastas de celulosa. Revisión bibliográfica. *Afinidad*, 44 (467): 45- 50.
- Jiménez, L., Maestre, F., De la Torre, M.J., Pérez, I. (1997b). Organosolv pulping of wheat straw by use of methanol- water mixtures. *TAPPI J.*, 80(12): 148- 154.
- Jiménez, L., Maestre, F., Pérez, I., Ferrer, J. L. (1996). Residuos agrícolas para la fabricación de papel. *Ing. Quím.*, 4: 165- 171.
- Jiménez, L., Pérez, I., García, J.C., López, F., Ariza, J., (2004a). The influence of the ethanol pulping of wheat straw and of the beating of pulp on the resulting paper sheets. *Wood Sci. Technol.*, 38 (2): 127- 137.
- Jiménez, L., Pérez, I., García, J.C., Rodríguez, A. (2001). Influence of process variables in the ethanol pulping of olive tree trimmings. *Biores. Technol.*, 78 (1):63- 69.
- Jiménez, L., Pérez, I., García, J.C., Rodríguez, A., Ferrer, J.L. (2002a). Influence of ethanol pulping of wheat straw on the resulting paper sheets. *Proc. Biochem*, 37 (6): 665- 672.
- Jiménez, L., Rodríguez, A., Díaz, M.J., López, F., Ariza, J. (2004b). Organosolv pulping of olive tree trimmings by use of ethylene glycol/soda/water mixtures. *Holzforschung*, 58 (2): 122- 128.
- Jiménez, L., Rodríguez, A., Ferrer, J.L., Pérez, A., Ángulo, V. (2005). *Paulownia*, a fast-growing plant, as a raw material for paper manufacturing. *Afinidad*, 62 (516): 100- 105.
- Jiménez, L.; Jiménez, R.; Rodríguez, A.; Calero, A.; Mutjé, P.(2002b). Materias primas no madereras para la fabricación de papel. Iberoamerican Congreso on Pulp and Paper Research. Paper, DC332. São Paul. Brasil.
- Jin S.Y., Chen HZ. (2006). Structural properties and enzymatic hydrolysis of rice straw. *Process Biochem.*, 41 (6): 1261- 1264.
- Johnson, J.E., Mitchem, D.O., Kreh, R.E. (2003). Establishing royal *paulownia* on the Virginia Piedmont. *New Forests*, 25 (1): 11- 23.
- Joo, G. J., Rhee, I. K., Kim, S. O. y Rhee, S. J. (1998). Effect of dietary xylooligosaccharide on indigestion and retarding effect of bile acid movement across a dialysis membrane. *Hanguk Sikpum Yongyang Kwahak Hoechi*, 27: 705- 711.
- Kačík, F., šindler, J. y Kačíková (1998). Chemical characteristics of lignin isolated from black locust wood after its hydrothermal treatment. *Cellul. Chem. Technol.*, 32: 261- 267.
- Kalaycioglu, Hulya; Deniz, Ilhan; Hiziroglu, Salim. (2005). Some of the properties of particleboard made from paulownia. *J. Wood Sci.*, 51(4): 410-414.
- Kallavus, U. y Gravitis, J. (1995). A comparative investigation of the ultrastructure of steam exploded wood with light, scanning and transmission electron microscopy. *Holzforschung*, 49: 182- 188.
- Kamm, B., Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 64: 137- 145.
- Kawaii, S., Tomono, Y., Katase, E., Ogawa, K. y Yano, M. (1999). HL-60 Differentiating activity and flavonoid content of the readily extractable fraction prepared from Citrus juices. *J. Agric. Food Chem.*, 47: 128- 135.

- Kazumitsu, S., Boseki, I., Norio, S. y Yoshimasa, O. (1987). Production of food and drink. Patente de Japón nº JP62278961.
- Kazumitsu, S., Boseki, I., Norio, S. y Yoshimasa, O. (1996). Beverage and food. Patente de Japón nº JP8056607.
- Kazumitsu, S., Boseki, I., Norio, S. y Yoshimasa, O. (1997). Production of food and drink. Patente de Japón nº JP9248153.
- Kazuyoshi, T., Yasuyuki, K., Norio, S. y Shunzo, I. (1998). Production of monosaccharide, oligosaccharide and solubilized polysaccharide. Patente de Japón nº JP10117800.
- Khristova, P., Kordsachia, O., Patt, R., Khider, T., Karrar, I. (2002). Alkaline pulping with additives of kenaf from Sudan. *Ind. Crop. Prod.*, 15: 229- 235.
- Khristova, P., Tissot, M. (1995). Soda- anthraquinone pulping of Hibiscus sabdariffa (karkadeh) and Calotropis procera from Sudan. *Biores. Technol.*, 53: 67- 72.
- Kim, S. Dale, B.E. (2004) Global potential bioethanol production from wasted crops and crops residues. *Biomass Bioenerg.*, 26: 361- 375.
- Kim, S.B., Lee, Y.Y. (1987). Kinetics in acid- catalyzed hydrolysis of hardwood hemicellulose. *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 17: 71- 84.
- Kirci, H. Y Eroglu, H. (1997). Alkali sulfite anthraquinone ethanol (ASAE) pulping of cotton stalks (*Gossypium hisutum* L.). *Turkish Journal of Agricultural and Forestry*, 21 (6): 573- 577.
- Kirci, H., Bostanci, S., Yalinkilic, M.K. (1994). A new modified pulping process alternative to sulfate method alkaline- sulfite- anthraquinone- ethanol (ASAE). *Wood Sci. Technol.*, 28 (2): 89- 99.
- Klasnja B, Kopitovic S, Orlovic S. (2003). Variability of some wood properties of eastern cottonwood (*Populus deltoides* Bartr.) clones. *Wood Sci. Technol.* 37 (3- 4): 331- 337
- Kleinert, T.N. (1974). Organosolv pulping with aqueous alcohol. *TAPPI J.*, 57 (8): 99- 102.
- Kocevar, F., Javornik-Kosler, S. (1956). Reed pulp prepared from *Arundo donax* by the sulfate process, after an acid prehydrolysis; its use as a raw material for artificial fibers. *Papier* (Bingen, Germany) , 10: 1-4.
- Kordsachia, O., Patt, R. (1987). Digestion of beech according to the ASAM process and the bleaching of pulps in different sequences. *Papier*, 41: 340- 351.
- Kordsachia, O., Wandiger, B., Patt, R. (1992). Suitability of hardwoods and non- wood plants for non- polluting pulp production. *Biomass Bioenerg*, 1 (4): 225- 231
- Korte, H.E., Offermann, W. y Puls, J. (1991). Characterization and preparation of substituted xylo-oligosaccharides from steamed birchwood. *Holzforschung*, 45: 419- 424.
- Košíková, B., Ebringerová, A. y Kačuráková, M. (1995). Effect of steaming on the solubility and structural changes of wood lignin- polysaccharide complex. *Cellul. Chem. Technol.*, 29: 683- 690.
- Koukios, E.G., Valkanas, G.N. (1982). Process for the chemical separation of the three main components of lignocellulosic biomass. *Ind. Eng. Chem. Product & Res. Development*, 21: 309- 314.
- Kruse, B. y Schügerl, K. (1996). Investigation of ethanol fermentation by *Pachysolen tannophilus* from xylose and glucose/xylose co- substrates. *Process Biochem.*, 31: 389- 407.

- Kubikova, J., Zemann, A., Krkoska, P. y Bobleter, O. (1996). Hydrothermal pretreatment of wheat straw for the production of pulp and paper. TAPPI J., 79: 163- 169.
- Lamptey, J., Robinson, C. W., Moo- Young, M. (1985). Enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass pretreated by low pressure autohydrolyses. Biotechnol. Lett., 7: 531- 536.
- Landström, S., Lomakka, L., Andersson, S. (1996). Harvest in spring improves yield and quality of reed canary grass as a Bioenerg. crop. Biomass Bioenerg., 11 (4): 333- 341.
- Larsson, S., Palmqvist, E., Hahn- Hägerdal, B., Tengborg, C., Stenberg, K., Zacchi, G. y Nilvebrant, N.- O. (1999). The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. Enzyme Microb. Technol., 24: 151- 159.
- Lawther, J.M., Sun, R.C., Banks, W.B. (1996). Characterization of dissolved lignins in two- stage organosolv delignification of wheat straw. J. Wood Chem. Technol., 16(4): 439- 457.
- Leduc, C., Destine, J.N., Daneault, C. (2003). Sulfidity reduction in a kraft process by adding methanol and/or anthraquinone. Appita, 56 (1), 35- 43.
- Lee, H., Sopher, C.R. y Yaau, K.Y.F. (1996). Induction of xylose reductase and xylitol dehydrogenase activities on mixed sugars in *Candida guilliermondii*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 66: 375- 379.
- Lee, W.G., Lee, J.S., Shin, C.S., Park, S.C., Chang, H.N. y Chang, Y.K. (1999). Ethanol production using concentrated oak wood hydrolysates and methods to detoxify. Appl. Biochem. Biotechnol., 77- 79: 547- 559.
- Leopold, H. (1993). Experiences after the start up of the pulp- mill in Kelheim. Papier, 47, 10, V1- V5.
- Lindberg, J.J., Kuusela, T.A., Levon, K. (1989). En: Lignins. Properties and Materials. Glasses, W.G., Sarkanen, S. (eds.). ACS Symposium series, vol. 397: 190.
- Lindner, A., Wegener, G. (1988). Isolation and chemical characteristics of lignins in solution after the Organocell process and their importance for a potential nonenergetic utilization. Papier, 42: 1- 8.
- Lloyd, T.; Wyman, C.E. (2003). Application of a depolymerization model for predicting thermochemical hydrolysis of hemicellulose. Appl. Biochem. Biotechnol., 105- 108, 53- 67.
- Lönnberg, B., Laxen, T., Sjöholm, R. (1987). Chemical Pulping of Softwood Chips by Alcohols. Pap. Puu, 9: 575- 762.
- Loo, J. V., Cummings, J., Delzenne, N., Englyst, H., Franck, A., Hopkins, M., Kok, N., Macfarlane, G., Newton, D., Quigley, M., Roberfroid, M., van Vliet, T. y van den Heuvel, E. (1999). Functional food properties of non- digestible oligosaccharides: a consensus report from the ENDO project (DGXII- AIRII- CT94- 1095). Brit. J. Nutr., 81: 121- 132.
- López, F., Alaejos, J., Jiménez, L. (2005a). Materias primas, en: Obtención de pasta Celulósica a partir de Materias Primas Alternativas a las Convencionales. Ed. Gráficas Sol, S.A. pp 25- 48. Ecija, Sevilla (España)
- López, F., Alfaro, A., García, M.M., Díaz, M.J., Calero, A.M., Ariza, J. (2004). Pulp and paper from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp *palmensis*). Chem. Eng. Res. Des., 82 (A8): 1029- 1036.

- López, F., Alfaro, A., Jiménez, L. (2005b). Pasteado con disolventes orgánicos, en: Obtención de pasta Celulósica a partir de Materias Primas Alternativas a las Convencionales. Ed. Gráficas Sol, S.A. pp 215- 242. Ecija, Sevilla (España)

- López, F., Alfaro, A., Jiménez, L., Rodríguez, A. (2006). Los alcoholes como disolventes orgánicos para la obtención de pastas celulósicas. *Afinidad*, 63 (523): 174- 182.

- López, F., Eugenio, M.E., Díaz, M.J., Nacimiento, J.A., Garcia, M.M., Jimenez, L. (2005c). Soda pulping of sunflower stalks. Influence of process variables on the resulting pulp. *J. Ind. Eng. Chem.*, 11 (3): 387- 394

- Lora, J.H. (1992). Pulpeo de bagazo de caña y eucalyptus por el proceso ALCELL. VI Congreso Latinoamericano de Celulosa y Papel. Torremolinos. España, 119-128.

- Lora, J.H. y Wayman, M. (1978). Delignification of hardwood by autohydrolysis- extraction. *TAPPI J.*, 61: 47- 50.

- Lora, J.H., Glasser, W.G. (2002). Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to non-renewable materials. *J. Polymer Environment.*, 10: 39- 48

- Lu, J.B. (2006). Energy balance and economic benefits of two agroforestry systems in northern and southern China. *Agriculture ecosystems & environment*, 116 (3- 4): 255- 262.

- Lundquist, L., Arpin, G., Leterrier, Y. et al. (2004). Alkali-methanol- anthraquinone pulping of *Miscanthus giganteus* for thermoplastic composite reinforcement. *J. Appl. Polym. Sci.*, 92 (4): 2132- 2143.

- Lynd, L.R., Wyman, C.E., Gerngross, T.U. (1999). Biocommodity engineering. *Biotechnol. Prog.*, 15: 777- 793..

- Mai, C., Kues, U., Militz, H. (2004). Biotechnology in the wood industry. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 63: 477- 494

- Maloney, M.T., Chapman, T.W., Baker, A.J. (1985). Dilute acid hydrolysis of paper birch: kinetic study of xylan and acetyl- group hydrolysis. *Biotechnol. Bioenerg.*, 27: 355- 361.

- Marchal, R., Ropars, M., Porquié, J., Fayolle, F. y Vandecasteele, J.P. (1992). Large- scale enzymatic hydrolysis of agricultural lignocellulosic biomass. Part 2: conversion into acetone- butanol. *Biores. Technol.*, 42: 205- 217.

- Marchessault, R.H., Malhotra, S.L., Jones, A.Y. y Perovic, A. (1983). The wood explosion process: characterization and uses of lignin/cellulose products. En: *Wood and agricultural residues*. Ed. Academic Press, Inc., New York.

- Martínez, J.M., Granado, J.M., Montané, D., Salvadó, J. y Farriol, X. (1995). Fractionation of residual lignocellulosics by dilute-acid prehydrolysis and alkaline extraction: application to almond shells. *Biores. Technol.*, 52: 59-67.

- Martínez, J.M., Reguant, J., Montero, M.A., Montané, D., Salvadó, J., Farriol, X. (1997). Hydrolytic pretreatment of softwood and almond shells. Degree of polymerization and enzymatic digestibility of the cellulose fraction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 688- 696.

- Masayasu, T., Akira, M. y Koji, M. (1993a). Alcoholic fat liver suppresser. Patente de Japón nº JP5043470.

- Masayasu, T., Akira, M., Koji, M. y Takashi, Y. (1993b). Inhibitor of vasodepressor and vasopressor. Patente de Japón nº JP5194241.
- McDonough, T.J. (1993). The chemistry of organosolv delignification. TAPPI J, 76 (8): 186- 193.
- McGinnis, G.D. y Shafizadeh, F. (1990). Celulosa y hemicelulosa. En: Pulpa y papel. Química y tecnología química. Ed. Wiley & Sons, Inc. México D.F. pp. 29- 70.
- Mead, D.J. (2005). Forest for energy and the role of planted trees. Crit. Rew. Plant Sci., 24:407-421.
- Mehlberg, T., Tsao, G.T. (1979). Low liquid hemicellulose hydrolysis of hydrochloric acid. Conferencia: 178° ACS National Meeting. Washington DC.
- Menéndez, E. (1999). Posibilidades de uso energético de la biomasa. Ing. Quím., 31: 252- 256
- Meunier- Goddik, L., Bothwell, M., Sangseethong, K., Piyachomkwan, K., Chung, YC., Thammasouk, K., Tanjo, D., Penner, MH. (1999). Physicochemical properties of pretreated poplar feedstocks during simultaneous saccharification and fermentation. Enzyme Microb. Technol., 24 (10): 667-674.
- Meyer, A.S., Jepsen, S.M. y Sorensen, N. S. (1998). Enzymatic release of antioxidants for human low- density lipoprotein from grape pomace. J. Agric. Food Chem., 46: 2439- 2446.
- Meyrial, V., Delgenes, J.P., Moletta, R. y Navarro, J.M. (1991). Xylitol production from D- xylose by *Candida guilliermondii*: fermentation behavior. Biotechnol. Lett., 13: 281- 286.
- Miceli, A., Cuna, D., Viggiano, D. y de Leo, P. (1996). Integrated treatments of steam explosion and enzymatic hydrolysis to produce energetic and industrial products from lignocellulosic biomasses. Agro- Food- Industry Hi. Tech.: 25- 28.
- Modler, H.W. (1994). Bifidogenic factors: sources, metabolism and applications. Int. Dairy J., 4: 383- 407.
- Moniruzzaman, M. (1996). Effect of steam explosion on the physicochemical properties and enzymatic saccharification of rice straw. Appl. Biochem. Biotechnol., 59: 283- 297.
- Montané, D., Farriol, X., Salvadó, J. (1998). Fractionation of wheat straw by steam explosion pretreatment and alkali delignification. Cellulose pulp and byproducts from hemicellulose and lignin. J. Wood Chem. Technol., 18: 171- 191.
- Montané, D., Salvadó, J. y Farriol, X. (1997). Fractionation of wheat straw via steam-explosion pretreatment. Characteristics of the lignin obtained by alkali delignification of the steamed straw. Holzforschung, 51: 135-141.
- Montané, D., Salvadó, J., Farriol, X. (1994a). Chemical analysis of partially hydrolyzed lignocellulosic biomass. Afinidad, 51: 109- 116.
- Montané, D., Salvadó, J., Farriol, X., Jollez, P. y Chornet, E. (1994b). Phenomenological kinetics of woods delignification: application of a time- dependent rate constant and a generalized severity parameter to pulping and correlation of pulp properties. Wood Sci. Technol., 28, 387- 402.
- Moon, J.H. y Terao, J. (1998). Antioxidant activity of caffeic acid and dihydrocaffeic acid in lard and human Low- Density Lypoprotein. J. Agric. Food Chem., 46: 5062- 5065.- Mosier, N., Wyman, C.,

Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapfle, M., Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biores. Technol.*, 92: 673- 686

- Moriya, Y., Goncalves, R., Duarte, C.T. (2005). Sugarcane bagasse pulps. Biobleaching with comercial catarzyme HS and with *Bacillus pumilus* xylanase. *A. Biochem. Biotech.*, 121- 124: 171- 181.

- Motohiro, T., Boseki, I., Yoshiaki, T., Yuji, O., Norio, S. y Yoshimasa, O. (1986). Production of xylose and xylooligosaccharides. Patente de Japón nº JP61285999.

- Mutje, P., Pelach, M.A., Vilaseca, F., García, J.C., Jiménez, L. (2005). A comparative study of the effect of refining on organosolv pulp from olive trimmings and kraft pulp from eucalyptus wood. *Biores. Technol.*, 96 (10): 1125-1129.

- Muurinen, E. (2000). Organosolv pulping. A review and sitillation study related to peroxyacid pulping. Tesis Doctoral. Universidad de Oulu. Finlandia

- Muzzy, J.D., Roberts, R.S., Fieber, C.A., Faass, G.S. y Mann, T.M. (1983). Pretreatment of hardwood by continuous steam hydrolysis. En: *Wood and agricultural residues*. Ed. Academic Press, Inc. New York. pp. 351- 368.

- Nada, A.M.A., Nasar, M.A., Soliman, A.A. (1998). ASAM pulping of bagasse. *J. Sci. Ind. Res.*, 57 (4): 205- 210.

- Navaee- Ardeh, S. Mohammadi- Rovhandeh, J. y Pourjoozi, M. (2004). Influence of rice straw cooking conditions in the soda- ethanol- water pulping on the mechanical properties of produced paper sheets. *Biores. Technol.*, 92 (1): 65- 69.

- Neves, F.L. y Neves, J.M. (1998). Organosolv pulping: A review. *Papel*, 59 (8): 48- 52.

- Nguyen, Q., Tucker, M.P., Keller, F.A., Eddy, F.P. (2000). Two stage dilute acid pre- treatment of softwoods. *Appl Biochem. Biotechnol.*, 84- 86: 561- 576

- Ni, Y., Dixon, C., Ooi, T. (1997). Kinetics of hydrogen peroxide bleaching of ALCELL derived pulp. *Canadian J. Chem. Eng.*, 75 (1): 48- 52.

- Nimz, H. H., Schöne, M. (1993). Non-waste pulping and bleaching by the Formacell procedure. En: *Proc. of the Third Brazilian Symposium of Chemistry of Lignins and other Wood Components*, Belo Horizonte, Minas Gerais/Brazil, Sep. 8-10. 1993, Vol. 4. Belo Horizonte: Instituto de Ciencias Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais 1993, pp. 63-72.

- Nimz, H.H. y Casten, R. (1986). Chemical processing of lignocellulosics. *Holz Roh- Werkstoff*, 44: 207- 212.

- Nimz, H.H., Casten, R. (1985). Organosolv pulping with acetic acid. *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Technical Papers*. Vancouver. Cánada. 265- 255.

- Nimz, H.N. (1983). In: *Wood adhesives. Chemistry and Technology*, vol. 1. Pizzi, A. (ed.). Dekker, New York: 247.

- Nishimura, T., Ishihara, M., Ishii, T. y Kato, A. (1998). Structure of neutral branched xylooligosaccharides produced by xylanasa from in situ reduced hardwood xylan. *Carbohydr. Res.*, 308: 117- 122.

- Noguchi, Y., Fukuda, K., Matsushima, A., Haishi, D., Hiroto, M., Kodera, Y., Nishimura, H. e Inada, Y. (1999). Inhibition of Df- protease associated with allergic diseases by polyphenol. *J. Agric. Food Chem.*, 47: 2969- 2972.
- Nollet, V., Preziosi- Belloy, L. y Navarro, J.M. (1995). The reduction of xylose to xylitol by *Candida guilliermondii* and *Candida parapsilosis*: Incidence of oxygen and pH. *Biotechnol. Lett.*, 4: 417-423.
- Norbert, N., Klaus, B. (1989). Acetocell –an innovative process for pulping, totally free from sulfur and chlorine. *Papier*, 47: 16- 24.
- Nunes, A.P. y Pourquié, J. (1996). Steam explosion pretreatment and enzymatic hydrolysis of Eucalyptus wood. *Biores. Technol.*, 57: 107- 110.
- Obernberger, I. (1998). Decentralized biomass combustion: state of the art and future development. *Biomass Bioenerg.*, 14: 33- 56
- Obracea, P., Gavrilescu, D. y Stancana, R. (1994). Organosolv pulping of wood alkaline-media. 1. ASAM pulping of beech wood at low-temperature. *Cell. Chem. Technol.*, 28: 339-349.
- Oggiano, N., Angelini, L.G., Cappelletto, P. (1997). Pulping and paper properties of some fibre crops. *Ind. Crop. Prod.*, 7:59- 67.
- Okazaki, M., Fujikawa, S. y Matsumoto, N. (1990). Effect of xylooligosaccharide on the growth of bifidobacteria. *Bifidobacteria Microflora* 9: 77- 86.
- Okazaki, M., Koda, H., Izumi, R., Fujikawa, S. y Matsumoto, N. (1991). Effect of xylooligosaccharide on growth of intestinal bacteria and putrefaction products. *J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.*, 4: 41- 44.
- Oliet, M. (1999). Estudio sobre la deslignificación de Eucalyptus Globulus con etanol/agua como medio de cocción. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid. Madrid.
- Olsson, L. y Hahn-Hägerdal, B. (1996). Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production. *Enzyme Microb. Technol.*, 18: 312- 331.
- Olsson, R., Torgilsson, R., Burvall, J. (1994). A new concept for reed canary grass production and its combined processing to energy and pulp. Proceedings of “Non-Wood Fibres for Industry”. Pira International, Silsoe. Leatherhead. UK. 8 pp.
- Orfao J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L. (1999). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. *Fuel*, 78: 349-358.
- Ortega, F.J., Santos, A., Chul, S., Crawford, D.J. (2000). Plant genetic diversity in the Canary Islands: a conservation perspective. *American Journal of Botany*, 87(7): 909- 919.
- Overend, R.P., Chornet, E. (1987). Fractionation of lignocellulosics by steam- aqueous treatments. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A321, 523.
- Ozcimen, D., Karaosmanoglu, F. (2004). Production and characterization of bio-oil and bio-char from rapeseed cake. *Renew. Energy*, 29: 779- 787.
- Paavilainen, Leena; Tulppala, Jorma; Finell, Michael; Rehnberg, Ove. (1999), Reed canary grass pulp produced on mill scale. Tappi Pulping Conference, Orlando, Fla., 1 335-341.

- Pan, G.X., Vichenevsky, S., Leary, G.J. (1998). Alkali source for the alkaline peroxide mechanical pulping of wheat straw: caustic or soda ash. *Tappi Proceedings*, 637- 644.
- Pan, X., Arato., C., Gilkes, N., Gregg, D., Mabee, W., Pye, K., Xiao, Z., Zhang, X., Saddler, J. (2005). Biorefining of Softwoods Using Ethanol Organosolv Pulping: Preliminary Evaluation of Process Streams for Manufacture of Fuel- Grade Ethanol and Co- Products. *Biotechnol. Bioeng.*, 90 (4): 473- 481
- Pan, X., Gilkes, N., Kadla, J., Pye, K., Saka, S., Gregg, D., Ehara, K., Xie, D., Lam, D., Saddles, J. (2006). Bioconversion of Hybrid Poplar to Ethanol and Co-Products Using an Organosolv Fractionation Process: Optimization of Process Yield. *Biotechnol. Bioeng.*, 94 (5): 851- 861
- Pande, H. (1998). Evaluación y elaboración de los recursos de fibras para la fabricación de pasta. *Unasyuva*. 193. FAO. Roma.
- Parajó, J. C., Vázquez, D., Alonso, J.L., Santos, V. (1993a). Optimization of catalysed Acetosolv fractionation of pine wood. *Holzforschung*, 47: 188- 196.
- Parajó, J.C., Vázquez, D., Alonso, J.L., Santos, V. y Domínguez, H. (1993b). Prehydrolysis of Eucalyptus wood with dilute sulphuric acid: operation at atmospheric pressure. *Holz Roh- Werkst.*, 51: 357-363.
- Patel, M.M., Bhatt R.M. (1992). Optimisation of the alkaline peroxide pretreatment for the delignification of wheat straw and its applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 53: 253- 263.
- Patt, R., Kordsachia, O. Y Schubert, H.L. (1998). The ASAM process. En: Young, R.A. y Akhtar, M. (Eds). *Environmentally friendly technologies for pulp and paper industry*. John and Sons. New York.
- Pekarovicova, A., Pecarovic, J. y Joyce, T.W. (1999). Comparison of amaranthus and wheat straw Organocell pulping. *Cell. Chem. Technol.*, 33 (1,2): 125- 133.
- Pellerin, P., Gosselin, M., Lepoutre, J.- P., Samain, E. y Debeire, P. (1991). Enzymatic production of oligosaccharides from corncob xylan. *Enzyme Microb. Technol.*, 13: 617- 621.
- Perdue, R. E. (1958). *Arundo donax* - source of musical reeds and industrial cellulose. *Econ. Bot.*, 12 (4): 368-404.
- Perego, P., Converti, A., Palazzi, E., Del Borghi, M. y Ferraiolo, G. (1990). Fermentation of hardwood hemicellulose hydrolysate by *Pachysolen tannophilus*, *Candida shehatae* and *Pichia stipitis*. *J. Ind. Microb.* 6: 157- 164.
- Pereira, H., Oliveira, M.F., Miranda, I. (1986). Kinetics of ethanol- water pulping and pulp properties of *Eucalyptus globulus* Lab. *APPITA*, 39 (6): 455- 458.
- Pettersen, R.C. (1984). The chemical composition of wood. En: *The chemistry of solid wood*. Ed. American Chemical Society. Washington D.C. pp. 56- 126.
- Pharman, R.A., Gray, P. y Gray, R.L. (1984). Formation and structure of wood. En: *The chemistry of solid wood*. Ed. American Chemical Society. Washington D.C.
- Phillips, G.O., Meadows, J. (1989). Wood and cellulose science and technology in Europe. En: *Wood processing and utilization*. Ed. Ellis Horwood Limited. Chichester. pp. 3- 28.
- Poppius- Levlin, K, Ritva, M., Huovila, T., Sundquist, J. (1991). Milox pulping with acetic acid/peroxyacetic acid. *Pap. Puu*, 73: 154- 158.

- Poutanen, K. y Puls, J. (1984). Enzymatic hydrolysis of steam-pretreated lignocellulosic materials. Presentado en: Third European Congress on Biotechnology. Munich. 2: 217- 222.
- Puech, J.L. y Sarni, F. (1990). Delignification of oak wood with an ethanol- water solution in a flow- trough reactor. *Holzforschung*, 44: 367- 371.
- Puls, J., Poutanen, K. y Viikari, L. (1985). The effect of steaming pretreatment on the biotechnical utilization of wood components. En: *Biomass Conversion*. Ed. Elsevier Applied Science Publishers, 3: 173- 180.
- Pye, E.K. y Lora, J.H. (1991). The ALCELL-TM process. A proven alternative to kraft pulping. *TAPPI J*, 74 (3): 113- 118.
- Quesada, J., Rubio, M. y Gómez, D. (1998a). Ozonización de extractos organosolvólicos de tallo de maíz (*Zea mays*) autohidrolizado. Influencia de la concentración y del caudal de ozono. *Afinidad*, 55: 186- 190.
- Quesada, J., Rubio, M. y Gómez, D. (1998b). Lignin organosolvolytic from autohydrolyzed corn (*Zea mays*) stalks: ozonation of both solvolytic solid and juice. *J. Appl. Polym. Sci.*, 68: 1867- 1876.
- Quesada, J., Rubio, M. y Gómez, D. (1998c). Ozonation products of organosolvolytic extracts from vegetal materials. *J. Agric. Food Chem.*, 46: 692- 697.
- Rai, A. K.; Singh, S. P.; Luxmi, C. and Savita, G. (2000). *Paulownia fortunei* - a new fiber source for pulp and paper. *Indian Pulp and Paper Technical Association.*, 12(4): 51-56.
- Raitt, W., (1914). The Savannah grasses of northern and central India and material for production of paper pulp. *Indian Forest Records* , 5 (3): 1-44.
- Ramos, L.P., Breuil, C., Kushner, D.J., Saddler, J.N. (1992). Steam pretreatment conditions for effective enzymatic hydrolysis and recovery yields of *Eucalyptus vitaminalis* Wood chips. *Holzforschung*, 46: 149- 154.
- Ramos, L.P., Nazhard, M.M. y Saddler, J.N. (1993). Effect of enzymatic hydrolysis on the morphology and fine structure of pretreated cellulosic residues. *Enzyme Microb. Technol.*, 15: 821- 831.
- Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. (1996). Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components *Fuel*, 75: 987-998.
- Raymond, A.Y., Masood, A. (1997). *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. Ed. University of Wisconsin. Madison. Wisconsin.
- Rijkens, B.A. (1984). Hydrolyses processes for lignocellulosic material. Presentado en: CECD Workshop Cellulose Programme. Brunschweig
- Rivas, B., Domínguez, J.M., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2002). Bioconversion of posthydrolysed autohydrolysis liquors: an alternative for xylitol production from corncobs. *Enzyme Microbiol. Technol.*, 31: 431- 438.
- Roberto, I. C., Sato, S. y de Mancilha, I.M. (1996). Effect of inoculum level on xylitol production from rice straw hemicellulose hydrolysate by *Candida guilliermondii*. *J. Ind. Microb.*, 16: 348- 350.
- Rodríguez, F., Gilarranz, M.A., Oliet, M., Tijero, J. y Barbadillo, P. (1996). Manufacture of cellulose pulps by organosolv processes. *Investigación y Técnica del Papel*, 33 (130): 839- 857.

- Root, D.F., Saeman, J.F., Harris, J.F. (1959). Chemical conversion of wood residues. Part II: Kinetics of the acid- catalyzed conversion of xylose to furfural. *Forest Prod. J.*, 9: 158- 165.
- Rubio, M., Tortosa, J.F., Gómez, D., Miñana, A. y Soler, A. (1994). El fraccionamiento de los materiales vegetales mediante procesos combinados de autohidrólisis- organosolvólisis. *Afinidad*, 51: 95- 102.
- Rubio, M., Tortosa, J.F., Quesada, J. y Gómez, D. (1998). Fractionation of lignocellulosics. Solubilization of corn stalk hemicelluloses by autohydrolysis in aqueous medium. *Biomass Bioenerg.*, 15: 483- 491.
- Ruzene, S., Goncalves, R., (2003). Effect of dose of xylanase on bleachability of sugarcane bagasse ethanol/water pulps. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 105- 108: 769- 774.
- Rydholm, Sven A.. Preparing and alkali-refining sulfite pulp and recovering the used chemicals. (1965), 3 pp. SE 198828 19651005
- Ryu, D.D., Lee, S.B., Tassinari, T. y Macy, C. (1982). Effects of compression milling on cellulose structures and on enzymatic hydrolysis kinetics. *Biotechnol. Bioeng.*, 24: 1047- 1067.
- Saeman, J.F. (1979). Key factors in the hydrolysis of the cellulose. *Chemical Congreso ACS/CSJ*, 24: 472- 479.
- Saha, B.C. y Bothast, R.J. (1996). Pretreatment and enzymatic saccharification of corn fiber. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 76: 65- 77.
- Sahin, H.T. (2003). Base-catalyzed organosolv pulping of jute. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* , 78 (12):1267-1273.
- Saito, M., Hosoyama, H., Ariga, T., Kataoka, S. y Yamaji, N. (1998). Antiulcer activity of grape seed extract and procyanidins. *J. Agric. Food Chem.*, 46: 1460- 1464.
- San Martín, R., Pérez, C., Briones, R. (1995). Simultaneous production of ethanol and kraft pulp from pine (*Pinus radiata*) using steam explosion. *Biores. Technol.*, 53: 217- 223.
- Sanjuan, R., Gómez, F. (1991). Multiestage pulping of sugarcane bagasse. *Amatl*, 5 (1- 2): 3- 11.
- Sarkanen, K.V. (1990). Chemistry of solvent pulping. *TAPPI J.*, 73 (10): 215- 219.
- Saska, M., Ozer, E. (1995). Aqueous extraction of sugarcane bagasse hemicellulose and production of xylose syrup. *Biotechnology and Bioengineering*, 45: 517- 523.
- Schaffeld, G. (1994) El material lignocelulósico. En: *Etanol de lignocelulósicos. Tecnología; perspectivas*. Ed. Servicio de publicaciones e intercambio científico da Universidade de Santiago de Compostela. pp. 15- 34.
- Schell, D.J., Torget, R., Power, A., Walter, P.J., Grohmann, K. y Hinman, N.D. (1991). A technical and economic analysis of acid- catalyzed steam explosion and dilute sulfuric acid pretreatments using wheat straw or aspen wood chips. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 28- 29: 87- 97.
- Schmidt, A.S. y Bjerre, A.B (1997). Efficiency of wet oxidation pretreatment for hemicellulose solubilization. Presentado en Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components, Curitiba, Brasil. pp. 117- 124.

- Schroeter M.C., (1991). Possible lignin reactions in the organocell pulping process. TAPPI J., 74:1010, 197-200
- Schultz, T.P., Biermann, C.J. y McGinnis, G.D. (1983). Steam explosion of mixed hardwoods chips as a biomass pretreatment. Ind. Eng. Prod. Res. Dev., 22: 344- 348.
- Schultz, T.P., McGinnis, G.D. y Biermann, C.J. (1984a). Similarities and differences in pretreating woody biomass by steam explosion, wet oxidation, autohydrolysis, and rapid steam hydrolysis/continuous extraction. En: Energy from biomass and wastes VIII. Lake Buena Vista, Florida.
- Schultz, T.P., Templeton, M.C., Biermann, C.J. y McGinnis, G.D. (1984b). Steam explosion of mixed hardwoods chips, rice hulls, corn stalks, and sugar cane bagasse. J. Agric. Food Chem., 32: 1166-1172.
- Schweiger, R. G. (1973). Refining of hemicelluloses. Patente de Estados Unidos nº US 3716526.
- Semelsberger, T.A., Borup, R.L., Greene, H.L. (2007) Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. J. Power Sources, 156: 497- 511.
- Shatalov, Anatoly A.; Pereira, Helena. (2002). Carbohydrate behaviour of *Arundo donax* L. in ethanol-alkali medium of variable composition during organosolv delignification. Carbohydrate Polymers, 49(3): 331-336.
- Shatalov A.A., Pereira, H. (2004). Uronic (hexenuronic) acid profile of ethanol- alkali delignification of giant reed *Arundo donax* L. Cellulose, 11 (1): 109- 117.
- Shatalov A.A., Pereira, H. (2005). *Arundo donax* L. reed: New perspectives for pulping and bleaching, Part 4: Peroxide bleaching of organosolv pulps. Biores. Technol., 96 (8): 865- 872.
- Shatalov, Anatoly A.; Pereira, Helena. (2005) Kinetics of organosolv delignification of fibre crop *Arundo donax* L. Ind. Crops Prod., 21 (2): 203-210.
- Sherwin, E. R. (1990). Antioxidants. En: Food Antioxidants. Ed. Marcel Dekker Inc. New York.
- Shevchenko, S.M., Beatson, R.P. y Saddler, J.N. (1999). The nature of lignin from steam explosion enzymatic hydrolysis of softwood. Appl. Biochem. Biotechnol., 77- 79: 867- 876.
- Shimizu, K., Sudo, K., Ono, H. y Fujii, T. (1989). Total utilisation of wood components by steam explosion pretreatment. En: Wood processing and utilisation. Ed. Ellis Horwood Limited, Chichester. pp. 407- 412.
- Shimizu, K., Sudo, K., Ono, H., Ishihara, M., Fujii, T. y Hishiyama, S. (1998). Integrated process for total utilisation of wood components by steam explosion pretreatment. Biomass Bioenerg., 14: 195-203.
- Sidiras, D., Koukios, E. (2004). Simulation of acid- catalysed organosolv fractionation of wheat straw. Biores. Technol., 94 (1):91- 98.
- Sierra- Alvarez, R., Tjeerdsma, B.F. (1995). Organosolv pulping of poplar wood from short-rotation intensive culture plantations. Wood Fiber Sci., 27 (4): 395- 401.
- Sihtola, H. (1976). Method for removal of hemicellulose from hemicellulose- containing caustic liquors. Patente de Estados Unidos nº US 3935022.

- Sirisansaneeyakul, S., Staniszewski, M. y Rizzi, M. (1995). Screening of yeasts for production of xylitol from D- xylose. *J. Ferment. Bioeng.*, 80: 565- 570.
- Sixta, H. (1998). Comparative- evaluation of different concepts of sulfite pulping technology. *Papier*, 52 (5): 239- 249.
- Sjöström, E. (1993). *Wood chemistry. Fundamentals and applications*. Ed. Academic Press. San Diego.
- Stockburger, P. (1993). An overview of near-commercial and commercial solvent- based pulping processes. *TAPPI J.*, 76 (6): 71- 74
- Sun, J.X., Sun, R.C., Sun, X.F., Su, Y.Q. (2004). Fractional and physico- chemical characterisation of hemicelluloses from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse. *Carbohydr. Res.*, 339 (2): 291- 300.
- Sun, R., Lawther, J. Y Banks, W. (1997). Physico- chemical characterization of organosolv lignins from wheat straw. *Cell. Chem. Technol.*, 31(3- 4): 199- 212.
- Sun, R., Lawther, J.M. y Banks, W.B. (1996). Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. *Carbohydr. Pol.*, 29: 352-331.
- Sun R.C., Tomkinson, J. (2001). In: Fraccional separation and physico- chemical analysis of lignins from black liquor of oil palm trunk fibre pulping. *Separation Purification Technol.*, 24: 529- 539.
- Sun, R.C. y Tomkinson, J. (1999). Physicochemical characterization of hemicelluloses from steamed aspen and birchwood. *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 5: 181-193.
- Sundquist, J., Laamanen, L., Poppius, K. (1988). Problems of non-conventional pulping processes in the light of peroxyformic acid cooking experiments. *Pap. Puu*, 70 (2): 143- 148.
- Suwa, Y., Koga, K., Fujikawa, S., Okazaki, M., Irie, T. y Nakada, T. (1999). Bifidobacterium bifidum proliferation promoting composition containing xylooligosaccharide. Patente de Estados Unidos nº US5939309.
- Szczodrack, J. (1988). The enzymatic hydrolysis and fermentation of pretreated wheat straw to ethanol. *Enzyme Microb. Technol.*, 32: 771- 776.
- Taeko, I., Koichi, N., Yasushi, N., Akira, K. y Yoshinobu, K. (1998). Food and drink effective in anti- obesity. Patente de Japón nº JP10290681.
- Tanabe, M., Kanda, T., Yanagida, A. (1995). Fruit polyphenol; process for production thereof; and antioxidant, hypotensive agent, antimutagenic agent, antiallergenic agent and anticariogenic agent, each comprising said polyphenol. Patente europea nº EP0657169.
- Targonski, Z. (1985). Alkali process for enhancing susceptibility of autohydrolysed beech sawdust to enzymatic hydrolysis. *Enzyme Microb. Technol.*, 7: 126- 128.
- Teleman, A., Hausalo, T., Tenkanen, M. y Vuorinen, T. (1996). Identification of the acidic degradation products of hexeuronic acid and characterisation of hexeuronic acid- substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.*, 280: 197- 208.
- Thomas, R.J. (1983). *Wood anatomy and permeability* En: *Wood and Agricultural Residues*. Ed. Academic Press. New York.

- Thompson, D.N., Chen, H.- C. y Grethlein, H.E. (1992). Comparison of pretreatment methods on the basis of available surface area. *Biores. Technol.*, 39: 155- 163.
- Thompson, N.S. (1995). Hemicellulose. En: *Encyclopedia of chemical technology*. Ed. John Wiley & Sons. New York. 13. pp. 54- 72.
- Thykesson, M., Sjöberg, L.A., Ahlgren, P. (1998). Paper properties of grass and straw pulps. *Industrial Crops and Products*, 7: 351- 362.
- Tjeerdsma, B.F., Zomers, F.H.A., Wilkison, E.C. y Sierra- Alvarez, R. (1994). Modelling organosolv pulping of hemp. *Holzforschung*, 48 (5): 415- 422.
- Tomeo, M.; Peleato, M.; Azofra, J. J (1947). Domestic cellulosic materials. III. Reeds and rushes. *Anales fis. y quim.*, 43: 795-800.
- Tong, X.G., Smith, L.H., McCarty, P.L. (1990). Methane fermentation of selected lignocellulosic materials. *Biomass*, 21(4): 239- 255
- Torget, R., Himmel, M.E., Grohmann. (1991). Dilute sulphuric acid pretreatment of hardwood bark. *Biores. Technol.*, 35: 239- 246.
- Tortosa, J.F., Rubio, M., Soler, A. (1995). Autohidrólisis de tallo de maíz en suspensión acuosa. *Afinidad*, 52: 305- 311.
- Toshio, I., Noriyoshi, I. Toshiaki, K., Toshiyuki, N. y Kunimasa, K. (1990). Production of xylobiose. Patente de Japón nº JP2119790.
- Tran, A.V. y Chambers, R.P. (1985). Red oak wood derived inhibitors in the ethanol fermentation of xylose by *Pichia stipitis* CBS 5776. *Biotechnol. Lett.*, 7: 841- 846.
- Tran, A.V. y Chambers, R.P. (1986). Ethanol fermentation of red oak acid prehydrolysate by the yeast *Pichia stipitis* CBS 5776. *Enzyme Microb. Biotechnol.*, 8: 439- 445.
- van Hazendonk, J.M., Reinerink, E.J.M., de Waard, Pieter y van Dam, J.E.G. (1996). Structural analysis of acetylated hemicellulose polysaccharides from fibre flax (*Linum usitatissimum* L.). *Carbohydr. Res.*, 291: 141- 154.
- Vázquez, D., Lage, M.A., Parajó, J.C. (1992). Obtención de proteínas a partir de biomasa lignocelulósica: papel de la composición de las materias primas y situación en Galicia. *Alimentaria*, 234: 69- 74.
- Vázquez, M.J., Alonso, J.L., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2001). Xylooligosaccharide: manufacture and applications. *Trends in Food Science and Technology* 11: 387- 393
- Vecchiet, Massimo; Jodice, Roberto; Schenone, Giorgio. (1996). Agronomic research on giant reed (*Arundo donax* L.). management system and cultivation of two different provenances. *Biomass for Energy and the Environment, Proceedings of the European Bioenerg. Conference, 9th, Copenhagen, June 24-27, 1 644-648.*
- Vega, A., Bao, M. (1989). One- stage acid prehydrolysis and delignification of lignocellulosic substrates. *Fifth Eur. Conf. Biomass Energy Ind. Vol. I. Lisboa.* pp. 213- 214.
- Vega, A., Bao, M. (1993). Organosolv fractionation of *Ulex europeaus* with dilute hydrochloric acid and phenol. Two simple kinetic models for pre- hydrolysis and delignification. *Wood Sci. Technol.*, 68: 61- 68.

- Vega, A., Bao, M., Lamas, J. (1997). Application of factorial design to the modelling of organosolv delignification of *Miscanthus sinensis* (elephant grass) with phenol and dilute acid solutions. *Biores. Technol.*, 61: 1- 7.
- Ververis, C., Georghiou, K., Christodoulakis, N., Santas, P., Santas, R.. (2004). Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. *Ind. Crop. Prod.*, 19 (3): 245- 254
- Viesturs, U., Teliševa, G., Dobeles, G. y Dižbite, T. (1995). Energy production from biomass: world experience. *Proc. Latv. Acad. Sci. B*, 9- 10: 97- 112
- Vila, C., Santos, V., Parajó, J.C. (2000). Optimization of beech wood pulping in catalized acetic acid media. *Can. J. Chem. Eng.*, 78: 964- 973.
- Vila, C. Garrote, G., Domínguez, H., Parajó, J.C. (2002). Hydrolytic processing of rice husks in aqueous media: a kinetic assessment. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 67: 509- 530.
- Vilegas, W., Sanomimiya, M., Rastrelli, L. y Pizza, C. (1999). Isolation and structure elucidation of two new flavonoid glycosides from the infusion of *Maytenus aquifolium* leaves. Evaluation of the antiulcer activity of the infusion. *J. Agric. Food Chem.*, 47: 403- 406.
- Voragen, A.G.J., Schols, H.A., Searle- van Leeuwen, M.F., Beldman, G. y Rombouts, F.M. (1986). Analysis of oligomeric and monomeric saccharides from enzymatically degraded polysaccharides by high- performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 370: 113- 120.
- Wallis, A.F.A. y Wearne, R.H. (1985). Fractionation of the polymeric components of hardwoods by autohydrolysis- explosion- extraction. *APPITA J.*, 38: 432- 437.
- Wanasundara U.N. y Shahidi, F. (1998). Antioxidant and pro- oxidant activity of green tea extracts in marine oils. *Food Chem.*, 63: 335- 342.
- Wang, D., Czernik, S., Chornet, E. (1998). Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils. *Energy and fuels*, 12: 19- 24
- Wang, Q.B., Shogren, J.F. (1992). The characteristics of the crop- *Paulownia* system in China. *Agriculture ecosystems & Environment*, 39 (3- 4): 145- 152.
- Weil, J., Sarikaya, A., Rau, S.- L., Goetz, J., Ladisch, C.M., Brewer, M., Hendrickson, R. y Ladisch, M.R. (1997). Pretreatment of yellow poplar sawdust by pressure cooking in water. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 68: 21- 40.
- Weil, J., Sarikaya, A., Rau, S.- L., Goetz, J., Ladisch, C.M., Brewer, M., Hendrickson, R. y Ladisch, M.R. (1998). Pretreatment of corn fiber by pressure cooking in water. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 76: 1- 17.
- Wilkie, K.C.B. (1983). Hemicellulose. *Chemtech*, 5: 306- 319.
- Willför, S., Sundberg, A., Hemming, J., Holmbom, B. (2005). Polysaccharides in some industrially important softwood species. *Wood Sci. Technol.*, 39 (4): 245- 258.
- Williamson, P.N. (1987). Repap's ALCELL process: how it works and what it offers. *Pulp. Pap. Can.*, 88: 47- 49.
- Winner, S.R., Minogue, L.A. y Lora, J.H. (1997). ALCELL pulping of annual fibers. 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Montreal, Canadá. P 120:1- 4.

- Wise, L.E., Marphy, M., d'Adieco, A. (1946). Paper Trade J., 122 (2), 35.
- Wolf, B. W., Garleb, K. A., Campbell, S. M., Meulbroek, J. A., Wheeler, K. B. y Walton, J. E. (1998). Oral rehydration solution containing indigestible oligosaccharides. Patente de Estados Unidos nº US5733579.
- Wolf, B. W., Titgemeyer, E. C., Fahey, G. C. y Garleb, K. A. (1994). Fermentability of selected oligosaccharides. FASEB J., 8: A186.
- Wright, J.D. (1988). Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis. Chem. Eng. Prog., 84: 62-74.
- Yahashi, Y., Hatsu, M., Horitsu, H., Kawai, K., Suzuki, T. y Takamizawa, K. (1996b). D- glucose feeding for improvement of xylitol productivity from D- xylose using *Candida tropicalis* immobilized on a non- woven fabric. Biotechnol. Letters., 18: 1395- 1400.
- Yahashi, Y., Horitsu, H., Kawai, K., Suzuki, T. y Takamizawa, K. (1996a). Production of xylitol from D- xylose by *Candida tropicalis*: the effect of D- glucose feeding. J. Ferment. Bioeng., 81: 148- 152.
- Yamashiki, T., Matsui, T., Saitoh, M., Okajima, K., Kamide, K. y Sawada, T. (1989). Characterisation of the cellulose treated by the steam explosion method. En: Wood processing and utilization. Ed. Ellis Horwood Limited. Chichester. pp. 401- 406.
- Yonghao, N., Van Heiningen, A.R.P. (1996). Lignin removal from ALCELL pulp by washing with ethanol and water. TAPPI J, 79 (3): 239- 243
- Young, J. (1993). Solvent pulping symposium looks at current, future technology. Pulp and Paper, 67 (2): 117- 119.
- Young, R.A. (1994). Comparison of the properties of chemical cellulose pulps. Cellulose, 1(2): 107- 130.
- Ysbrandy, R.E., Sanderson, R.D. y Gerischer, G.F.R. (1992). Adhesives from autohydrolysis bagasse lignin, a renewable resource. Holzforschung, 46: 249- 252.
- Zaldivar, J., Martinez, A. y Ingram, L.O. (2000). Effect of alcohol compounds found in hemicellulose hydrolysate on the growth and fermentation of ethanologenic *Escherichia coli*. Biotechnol. Bioeng., 68: 524- 530.
- Zemann, A.J., Bobleter, O. y Krkoška, P. (1993). Papermaking properties of hydrothermally pretreated wood and annual plants. En: Cellulosics: pulps, fibre and environmental aspects. Ed. Ellis Horwood Limited. Chichester. pp. 63- 68.
- Zhuang, Q. y Vidal, P.F. (1996). Hemicelluloses solubilization from *Populus tremuloides* via steam explosion and characterization of the water-soluble fraction. I. Autocatalytic processes. Cell. Chem. Technol., 30: 371- 384.
- Ziemer, C.J. y Gibson, G.R. (1998). An overview of probiotics, prebiotics and synbiotics in the functional food concept: perspectives and future strategies. Int. Dairy J., 8: 473- 479.
- Zommers, F., Gosselink, R., van Dam, J., Tjeerdsma, B. (1995). Organosolv pulping and test paper characterization of fiber hemp. TAPPI J., 78 (5): 149- 155.

5. APÉNDICES

5.1 Información y criterios de calidad de las publicaciones

En el Art. 52 del **Reglamento de los Estudios Oficiales de Postrado de la Universidad de Huelva**, relativo a la revisión de la Memoria de Tesis Doctoral, previa a su aprobación, se dice:

“Artículo 52. Revisión previa de la tesis antes de su presentación formal.

2. Los procedimientos para garantizar la calidad de las tesis doctorales antes de la presentación formal son:

b) [...] Valoración de la tesis doctoral por el Departamento Responsable de la Línea de Investigación [...]

el Departamento Responsable de la Línea de Investigación debe enviar la tesis a dos doctores/as expertos/as en la materia sobre la que trata la tesis y externos a los Departamentos Responsables de la Línea de Investigación, con el objetivo de que la revisen y efectúen las observaciones que consideren convenientes en un plazo máximo de un mes a partir de la recepción de la tesis, según modelo normalizado que confeccionará la Comisión de Postrado. Quedarán exentas de este proceso de revisión externa aquellas tesis doctorales de las que se hubieran derivado directamente, al menos, dos publicaciones JRC.”

Es por ello que esta Tesis Doctoral se ha incluido este apartado relativo al número y a la calidad de las publicaciones científicas que a día de hoy se han derivado de la misma. En la tabla 13 se resumen los datos de **las ocho publicaciones científicas indexadas** que se han obtenido (todos los datos relativos al JCR corresponden a la última edición disponible, la del año 2006):

El apéndice B es un trabajo de carácter general para publicar en el Boletín del Centro de Investigación y Documentación del Eucalipto (CIDEU) de la Universidad de Huelva. El apéndice A es un capítulo de libro y el apéndice K con sus respectivos subapartados son comunicaciones a congresos. Por todo ello, estos apéndices no se consideran en este punto de calidad de publicaciones, en tanto no son publicaciones indexadas JRC.”

Apéndice	Epígrafe JCR	Nombre abreviado de la revista	Factor Impacto	Posición relativa	Cuartil del epígrafe JCR
C	Food Science & Technology	J. Agric. Food Chem.	2.322	8 de 96	1°
D	Agricultural Engineering	Biores. Technol.	2.180	1 de 9	1°
E	Agricultural Engineering	Biores. Technol.	2.180	1 de 9	1°
F	Chemical Engineering	Ind. Eng. Chem. Res.	1.518	23 de 110	1°
G	Chemical Engineering	Ind. Eng. Chem. Res.	1.518	23 de 110	1°
H	Chemical Engineering	J. Ind. Eng. Chem.	0.957	42 de 110	2°
I	Agricultural Engineering	Biores. Technol.	2.180	1 de 9	1°
J	Chemical Engineering	Ind. Eng. Chem. Res.	1.518	23 de 110	1°

Tabla 13. resumen de las publicaciones científicas indexadas

En los siguientes párrafos se dan los datos pormenorizados de las mencionadas publicaciones científicas, incluyendo los datos necesarios para localizarlas (nombre de la revista, referencia completa y/o D.O.I.) y el título y autores de la publicación:

Apéndice: C

Título: Xyooligosaccharides production from *Arundo donax*.

Autores: Caparrós, S.; Garrote, G.; Ariza, J.; Díaz, M.J.; López, F.

Nombre de la revista: Journal of Agricultural and Food Chemistry

Referencia: 55 (14), 5536-5543 (2007).

Editorial: American Chemistry Society Publications

ISSN: 0021-8561

Epígrafe del *Journal Citation Reports*: Food Science and Technology

Posición relativa dentro del epígrafe: 8 de 96

Factor de Impacto: 2.322

Apéndice: D

Título: Comparison of polynomial and neural fuzzy models as applied to the ethanolamine pulping of vine shoots.

Autores: Jiménez, L.; Angulo, V.; Caparrós, S.; Ariza, J.

Nombre de la revista: Bioresource Technology.

Referencia: En prensa (disponible en web: 20 de Diciembre de 2006).

DOI: 10.1016/j.biortech.2006.11.002

Editorial: Elsevier Ltd.

ISSN: 0960-8524

Epígrafe del *Journal Citation Reports*: Agricultural engineering

Posición relativa dentro del epígrafe: 1 de 9

Factor de Impacto: 2.180

Apéndice: E

Título: Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks.

Autores: Caparrós, S.; Ariza, J.; López, F.; Nacimiento, J.A.; Garrote, G.; Jiménez, L.

Nombre de la revista: Bioresource. Technology.

Referencia: En prensa (disponible en web: 21 de Marzo de 2007).

DOI: 10.1016/j.biortech.2006.01.045

Editorial: Elsevier Ltd.

ISSN: 0960-8524

Epígrafe del *Journal Citation Reports*: Agricultural engineering

Posición relativa dentro del epígrafe: 1 de 9

Factor de Impacto: 2.180

Apéndice: F

Título: Autohydrolysis of *Arundo donax L.*, a kinetic assessment.

Autores: Caparrós, S.; Garrote, G.; Ariza, J.; López, F.

Nombre de la revista: Industrial & Engineering Chemistry Research

Referencia: 45(26), 8909-8920 (2007).

Editorial: American Chemistry Society Publications

ISSN: 0888-5885

Epígrafe del *Journal Citation Reports*: Chemical Engineering

Posición relativa dentro del epígrafe: 23 de 110

Factor de Impacto: 1.518

Apéndice: G

Título: *Arundo donax L.* valorization under hydrothermal and pulp processing.

Autores: Caparrós, S.; Ariza, J.; Hernanz, D.; Díaz, M.J.

Nombre de la revista: Industrial & Engineering. Chemistry Research

Referencia: 46 (9), 2940-2948 (2006).

Editorial: American Chemistry Society Publications

ISSN: 0888-5885

Epígrafe del *Journal Citation Reports*: Chemical Engineering

Posición relativa dentro del epígrafe: 23 de 110

Factor de Impacto: 1.518

Apéndice: H

Título: Optimizing cellulosic paper obtained from *Arundo donax L.* under hydrothermal treatment.

Autores: Caparrós, S.; Ariza, J.; Díaz, M.J., López, F.

Nombre de la revista: Journal of Industrial and Engineering Chemistry

Referencia: 13 (3), 465-473 (2007).

Editorial: Korean Soc. Industrial &. Engineering Chemistry Research

ISSN: 1226-086X

Epígrafe del *Journal Citation Reports*: Chemical Engineering

Posición relativa dentro del epígrafe: 42 de 110

Factor de Impacto: 0.957

Apéndice: I

Título: New perspectives for *Paulownia fortunei* L. valorisation of the autohydrolysis and pulping processes.

Autores: Caparrós, S.; Díaz, M.J.; Ariza, J.; López, F.; Jiménez, L.

Nombre de la revista: Bioresource. Technology.

Referencia: En prensa (disponible en web: 27 de Marzo de 2007).

DOI: 10.1016/j.biortech.2006.01.028

Editorial: Elsevier Ltd.

ISSN: 0960-8524

Epígrafe del *Journal Citation Reports*: Agricultural engineering

Posición relativa dentro del epígrafe: 1 de 9

Factor de Impacto: 2.180

Apéndice: J

Título: Optimization of *Paulownia Fortunei* L. Autohydrolysis-Organosolv Pulping as a Source of Xylooligomers and Cellulose Pulp.

Autores: Caparrós, S.; Ariza, J.; Garrote, G.; López, F.; Díaz, M.J.

Nombre de la revista: Industrial & Engineering Chemistry Research.

Referencia: 46(2), 623-631 (2007).

Editorial: American Chemistry Society Publications

ISSN: 0888-5885

Epígrafe del *Journal Citation Reports*: Chemical Engineering

Posición relativa dentro del epígrafe: 23 de 110

Factor de Impacto: 1.518

5.2.Publicaciones