

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**TRATAMIENTO DE LEJIAS NEGRAS DEL PROCESO
KRAFT: PRECIPITACION, SEPARACION Y
OXIDACION DE LOS SOLIDOS**

MEMORIA

**Que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas**

PRESENTA

JUAN CARLOS VILLAR GUTIÉRREZ

MADRID, 1995

El trabajo que aquí se presenta ha sido realizado en el Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA) y en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. La financiación necesaria para su realización ha sido aportada por el INIA y por la Comunidad Autónoma de Madrid, instituciones a las que quiero agradecer su colaboración.

El trabajo ha sido dirigido por el Prof. Dr. Félix García-Ochoa Soria, y por el Dr. Alberto Caperos Sierra, iniciador de esta línea de trabajos en el INIA. Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a ambos, por el apoyo que me ofrecieron en todo momento, así como por las enseñanzas y consejos recibidos.

Deseo expresar mi reconocimiento a mis compañeras y compañeros que, durante el transcurso de este trabajo, intervinieron en él o me padecieron.

Mi agradecimiento a:

M^a Jesús Pérez, Ramón Pérez y Alicia Moral por su desinteresada colaboración en algunas fases del trabajo.

Elvira Conde, Estrella Cadahía y Concepción García, que me facilitaron considerablemente el análisis por cromatografía.

Al personal del Laboratorio de Pastas: Pilar Poveda, Rosa de Pedro, Juan Antonio García y Luis Acuña, por su colaboración y apoyo.

Mi especial gratitud a Esteban Revilla, que solucionó con su experiencia e ingenio los problemas técnicos que se presentaron.

A mis Padres

ÍNDICE

INDICE

Página

INDICE	I
1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1.- La cocción kraft	5
1.2.- Separación de los sólidos de las lejías negras	13
1.3.- Aprovechamiento del precipitado	16
1.3.1.- Naturaleza y tipos de lignina	16
1.3.2.- Usos de las alcali-ligninas	21
1.4.- Objeto del trabajo	27
2.- PRECIPITACIÓN DE LAS LEJÍAS NEGRAS	30
2.1.- Experimental	44
2.1.1.- Procedimiento Experimental	44
2.1.2.- Métodos de análisis	48
2.2.- Resultados experimentales	57
2.2.1.- Precipitación con compuestos orgánicos	57
2.2.2.- Adición de sales	60
2.2.3.- Carga contaminante del filtrado	70
2.3.- Discusión de los resultados	73

3.- OXIDACIÓN DEL PRECIPITADO	91
3.1.- Vías de aprovechamiento	91
3.1.1.- Oxidación de la lignina	95
3.1.2.- Oxidaciones con destrucción del anillo aromático	96
3.1.3.- Oxidaciones que conservan el anillo aromático	101
3.2.- Procedimiento experimental	121
3.2.1.- Instalación Experimental	124
3.2.2.- Métodos de análisis	128
3.2.3.- Realización de un experimento	133
3.3.- Resultados experimentales	136
3.3.1.- Resultados experimentales en la oxidación con nitrobenzono	136
3.3.2.- Resultados experimentales en la oxidación con hidróxido/ óxido de cobre	145
3.3.3.- Resultados experimentales en la oxidación con oxígeno	153
3.3.4.- Resultados experimentales en la oxidación con oxígeno y catalizadores	163
3.4.- Interpretación de los resultados experimentales	179
3.4.1.- Oxidación con nitrobenzono	183
3.4.2.- Oxidación con óxido de cobre	209
3.4.3.- Oxidación con oxígeno	231
3.4.4.- Oxidación con oxígeno y catalizadores	251
3.4.5.- Comparación de las oxidaciones con oxígeno (catalizadas y no catalizadas)	268
 4.- ENRIQUECIMIENTO DEL PRECIPITADO	 273
4.1.- <i>Procedimiento experimental</i>	276
4.2.- Resultados experimentales y discusión	279
 5.- RESUMEN Y CONCLUSIONES	 281
5.1.- <i>Resumen</i>	284
5.1.1.- <i>Objetivos</i>	284
5.1.2.- <i>Resultados</i>	286
5.1.3.- <i>Procedimiento de tratamiento adoptado</i>	293
5.2.- <i>Conclusiones</i>	298
 6.- NOMENCLATURA	 303
 7.- BIBLIOGRAFÍA	 307

1.- INTRODUCCIÓN

1.- INTRODUCCIÓN

La pasta de celulosa es la materia prima principal en la fabricación de papel y cartón. Para su obtención, se parte de materiales lignocelulósicos que sometidos a tratamientos químicos y/o mecánicos dan lugar a suspensiones de pasta. Si estas suspensiones se depositan sobre una malla y se fuerza el drenaje del agua, las fibras se unirán entre sí, con fuerza creciente a medida que el agua que hay entre ellas escapa y se formen nuevas uniones fibra-fibra. El producto que se obtiene por estos procedimientos es el papel, cuyas características dependen del tipo de pasta utilizado y del tratamiento recibido en su manufactura.

El material lignocelulósicos que se emplea en la fabricación de pasta es la madera, aunque algunas plantas herbáceas (bambú, esparto, etc.) y residuos agrícolas (paja de trigo y bagazo principalmente) se emplean en menor medida, sobre todo en países deficitarios en madera. Además de la pasta obtenida a partir de estos materiales (fibra virgen) cabe citar la obtenida a partir de papel usado (fibra reciclada).

La madera está constituida por celulosa, hemicelulosas, lignina y cantidades menores de otras sustancias que se engloban bajo el nombre genérico de componentes minoritarios. La celulosa es el constituyente de utilidad en la fabricación de pasta, y supone aproximadamente la mitad del peso de la madera.

Los procesos de obtención de pasta individualizan las fibras que forman la madera. Para ello, se recurre a tratamientos químicos, térmicos y mecánicos, cada uno de los cuales interviene en el proceso (o está ausente) en mayor o menor medida, según el tipo de pasta que se desee producir. Los procesos se clasifican de acuerdo al rendimiento en pasta que se consigue, el rendimiento más bajo (50%) se obtiene en los procesos químicos, donde la madera se hace reaccionar a alta temperatura (150-170 °C) con reactivos químicos que disuelven hemicelulosas, lignina y componentes minoritarios, dejando poco alterada la celulosa. Las pastas así obtenidas tienen resistencias elevadas y el consumo de energía es bajo; por contra tienen rendimientos bajos, consumos elevados de reactivos y precisan instalaciones con un capital inmovilizado alto. En el otro extremo de la escala se encuentran los procesos de alto rendimiento, en ellos las fibras de la madera se separan por medios mecánicos y el tratamiento químico está ausente o es muy ligero. Como apenas hay disolución de los componentes de la madera, los rendimientos que se alcanzan están entre 85-95 % pero se obtienen pastas con peor resistencia mecánica que requieren un mayor consumo energético. Tienen a su favor el rendimiento en pasta y las menores inversiones que precisan.

Entre los procesos puramente químicos y los puramente mecánicos hay una variedad de procesos (semiquímicos, químico-mecánicos) que combinan en distinta medida los tratamientos químicos y mecánicos, las pastas que se consiguen tienen rendimientos y propiedades intermedias entre las pastas químicas y las mecánicas comentadas anteriormente.

Los procesos químicos más utilizados en la producción de pasta son el proceso al sulfato o proceso kraft y el proceso al sulfito. De ellos, el proceso kraft es con diferencia el de mayor importancia a nivel mundial y nacional, dado que permite utilizar cualquier tipo de madera, incluso con alto contenido en resina. En España el 100 % de las pastas químicas y el 84 % del total de pastas son pastas kraft, la Tabla 1 muestra la producción de pastas químicas en España y en los tres primeros productores mundiales. La pasta kraft tiene como característica más destacada su gran resistencia mecánica, que la hace adecuada en papeles para envoltorios y embalajes. Esta característica, junto con la posibilidad de recuperar los reactivos químicos de cocción, son las grandes ventajas de este proceso, que en contrapartida, produce una pasta más oscura que las pastas al sulfito, y por tanto su blanqueo es más difícil y costoso.

Tabla 1. Datos de la producción de pastas químicas en España y en los principales productores mundiales (PPI julio 1992).

Producción en 1991 (miles de t)	España	EE.UU.	Canadá	Japón
kraft blanqueada	1.050	25.748	9.413	7.270
kraft cruda	259	20.010	1.417	1.771
sulfito blanqueada	0	1.371	412	31
sulfito cruda	0	-	720	0

Durante la cocción kraft, la fracción no celulósica de la madera (aproximadamente un 50 % de su peso) se disuelve en la lejía como sales sódicas de los productos de degradación de lignina y hemicelulosas. Actualmente, el tratamiento de este subproducto es su combustión para obtener energía y

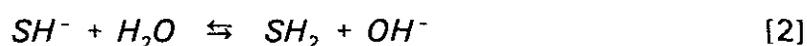
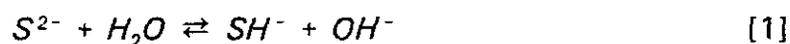
recuperar reactivos, a pesar de estas ventajas, la incineración desaprovecha unos componentes (alcali-ligninas, hidratos de carbono, ácidos acético y fórmico, etc.) de utilidad en numerosos campos. Por otra parte, el aprovechamiento parcial de las lejías negras posibilitaría un aumento de producción de pasta o una deslignificación más intensa (para reducir costes de blanqueo), posibilidades que están condicionadas por el tamaño de la caldera de recuperación. Además, una vez obtenida la pasta kraft y separada de las lejías negras, es necesario someterla a un lavado en contracorriente que elimine de ella los restos de lejías negras. Este lavado, si no es eficaz, necesita emplear gran cantidad de agua, con lo que las lejías negras del lavado se encuentran diluídas y resulta costoso evaporar el agua para su combustión. Esto hace que el aprovechamiento de los sólidos disueltos en estas lejías negras diluídas resulte de interés, ante la posibilidad de utilizarlos como materia prima y de reducir la contaminación provocada por las lejías negras.

En la bibliografía papelera hay numerosos trabajos (Glasser, 1981; Pearl, 1968; Pearl, 1982; Venter y Van der Klashorst, 1989; González y col., 1992a; González y col., 1992b) que proponen la utilización de estos subproductos y procedimientos para su separación, pero no se encuentran propuestas que aborden, de manera global, el aprovechamiento de los subproductos sin interferir en el proceso kraft (ciclo de los reactivos, carga contaminante).

1.1.- LA COCCIÓN KRAFT

En la cocción del proceso kraft las astillas se tratan con una disolución de hidróxido sódico y sulfuro sódico. La disolución de los reactivos en la lejía blanca contiene del 14 al 18 % de álcali activo (porcentaje de NaOH + Na₂S sobre madera seca, expresados ambos como Na₂O) y del 20 al 30 % de sulfidez (Na₂S sobre el total de reactivos). La temperatura de la reacción está próxima a 170 °C y su valor, como el de la cantidad de álcali, es crítico en la cocción, ya que hacen aumentar la velocidad de deslignificación, aunque por encima de ciertos valores provocan una excesiva degradación de los polisacáridos, con la consiguiente pérdida de rendimiento y de resistencia de la pasta.

Las concentraciones de especies iónicas, que están presentes en la lejía de cocción, están determinadas por las condiciones de equilibrio siguientes:



cuyas respectivas constantes de equilibrio son $K_1 \approx 10$ y $K_2 \approx 10^{-7}$. Del valor de estas constantes y del pH de la cocción, comprendido entre 14 al inicio y 11-12 al final, se desprende que, a efectos prácticos, el azufre se encuentra en la lejía bajo la forma de iones SH⁻, siendo las cantidades de S²⁻ y SH₂ mucho menores.

En la cocción kraft, la deslignificación tiene lugar en tres etapas: la inicial ocurre a temperaturas bajas (por debajo de 140 °C), y está controlada por la difusión (Sjöstrom, 1981a). A partir de 140 °C comienza la segunda etapa, donde la reacción química controla la velocidad global de deslignificación que sigue una cinética de pseudoprimer orden (Sjöstrom, 1981a). Durante toda esta etapa, la

velocidad de deslignificación permanece alta. En la última etapa o de deslignificación residual, la velocidad es lenta, y comienza cuando se ha extraído aproximadamente el 90 % de la lignina (Sjöstrom, 1981a).

Las unidades estructurales de la lignina se unen entre sí por enlaces C-C y enlaces éter. Por ser estos últimos mucho más débiles, la fragmentación producida durante la cocción se debe casi exclusivamente a la ruptura de estos enlaces. Los iones bisulfuro e hidroxilo rompen los enlaces y producen la liberación de un grupo fenólico, la combinación de los dos efectos (fragmentación y liberación de grupos fenólicos) hace más hidrófila la lignina, que queda disuelta en la lejía como fenolatos sódicos.

La Figura 1 muestra una unidad estructural de la lignina y la nomenclatura más frecuente para designar a los carbonos que la constituyen. Esta designación ha sido la empleada a lo largo de esta memoria.

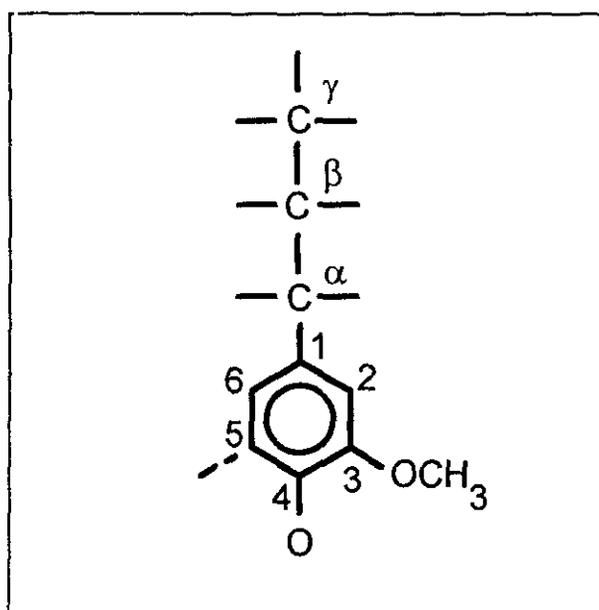


Figura 1.- Unidad estructural de la lignina

Las reacciones más frecuentes en la deslignificación se llevan a cabo sobre las siguientes estructuras:

Estructuras fenólicas con uniones β -aril éter

Estas estructuras pueden tener a su vez el grupo fenólico libre o eterificado. En el primer caso, como se puede apreciar en la Figura 2, el ión fenolato origina una quinona por la eliminación de un grupo hidroxilo, alcoxi o fenoxi del carbono α (Gierer, 1970). Posteriormente, la reacción entre el ión bisulfuro y la quinona da como resultado final la ruptura del enlace β -éter.

Las estructuras con el grupo fenólico eterificado sufren el ataque de los iones hidroxilo, que rompen el enlace β -éter formando un α - β glicol y originando un grupo fenólico libre, como se esquematiza en la Figura 3.

Estructuras fenólicas con uniones α -éter

Se hallan en estructuras de tipo fenilcumarano y pinorresinol, se rompen con facilidad por la acción de iones hidroxilo, que, en el caso de estructuras abiertas, ocasiona la fragmentación de la lignina. Esto solo se produce en estructuras fenólicas libres, en las eterificadas, el enlace α -éter es estable.

Grupos metoxilo

Los iones bisulfuro reaccionan con los grupos metoxilo dando lugar a metilmercaptano, que tras una reacción consecutiva con otro grupo metoxilo origina sulfuro de dimetilo.

Junto a las reacciones de fragmentación, se producen las de condensación, que según se cree (Gierer, 1970), tienen lugar mayoritariamente en el C-5 de las unidades fenólicas. La comparación de MWL (milled wood lignin; lignina de harina de madera) y lignina kraft mostró que la proporción de C-5 no sustituido es de la

mitad y un tercio, respectivamente, lo que apoya la suposición anterior. Las reacciones de este tipo ocurren, como es lógico, sobre unidades guayacilo.

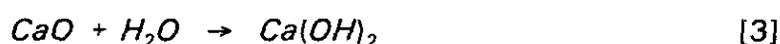
Los hidratos de carbono son atacados a baja temperatura, el ataque depende de la accesibilidad del reactivo y de la estructura de la madera, por ello, las regiones cristalinas de la celulosa son las menos afectadas. Al comienzo de la cocción se produce la hidrólisis de los grupos acetilos y la degradación por ataque a los grupos reductores terminales, según se muestra en la Figura 4. A mayores temperaturas, la hidrólisis alcalina de los enlaces glucosídicos, aumenta el número de grupos reductores y por tanto, la degradación, que por otra parte se inhibe por reacciones que transforman los grupos reductores en grupos carboxílicos, estables frente a la degradación, como puede verse en la Figura 5.

El ciclo de los reactivos en la cocción kraft se ha esquematizado en la Figura 6 y supone, además de la reutilización de los agentes de cocción, la incineración de la materia orgánica disuelta en las lejías para producir energía y eliminar un residuo de alta carga contaminante. El procedimiento de recuperación de los reactivos (Na_2S y NaOH) está constituido por las operaciones de:

- 1) concentración de la lejía negra
- 2) incineración de la lejía negra concentrada
- 3) disolución de los productos recuperados (Na_2S y Na_2CO_3) y adición a la disolución de CaO
- 4) caustificación
- 5) separación del CaCO_3 y regeneración del CaO por calcinación.

La concentración de las lejías negras se efectúa en evaporadores de múltiple efecto, que elevan la concentración de sólidos hasta niveles del 60 %. Antes de introducir la lejía al horno de recuperación es necesario elevar su concentración hasta un 70 % aproximadamente, lo que se hace mediante un evaporador de contacto directo o un concentrador.

En el horno de recuperación, la materia orgánica contenida en la lejía se incinera generando energía para la producción de vapor, a la vez que los compuestos de azufre se transforman en sulfuros por la acción reductora del carbono y el monóxido de carbono formados en el horno. Las pérdidas de reactivos en el ciclo de cocción-recuperación se compensan añadiendo Na_2SO_4 y Na_2CO_3 al horno. Mientras que los productos que abandonan el horno son en su mayor parte Na_2S y Na_2CO_3 que se disuelven a continuación y se limpian de impurezas en un clarificador. La disolución que resulta, llamada *lejía verde*, es preciso someterla a caustificación para transformar el Na_2CO_3 en NaOH , el agente activo en la cocción. Para ello, se le añade CaO , procedente del horno de cal, con lo que tiene lugar la reacción entre el agua y la cal (ecuación 3) con un gran desprendimiento de calor.



De esta manera se favorece la disolución del óxido de calcio y la subsiguiente reacción de caustificación (ecuación 4). La conversión de esta reacción es función de la concentración y de la sulfidez de la lejía.



El precipitado de CaCO_3 formado se separa del líquido (ahora denominado lejía blanca), se lava para recuperar reactivos, se seca y se lleva al horno de cal, donde se calcina para recuperar el CaO (ecuación 5) y reutilizarlo en la caustificación. Una vez retirado el CaCO_3 y otras impurezas de la lejía blanca, ésta se emplea de nuevo en la cocción de la madera.



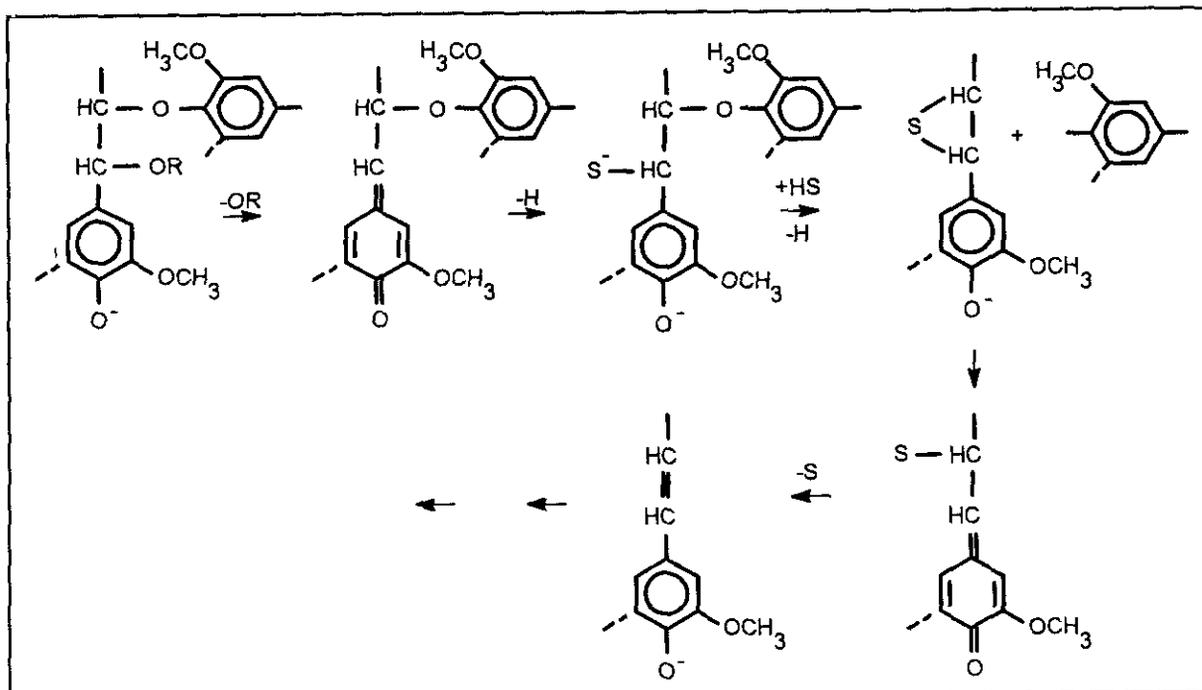


Figura 2.- Reacción de las unidades fenólicas libres en la cocción kraft

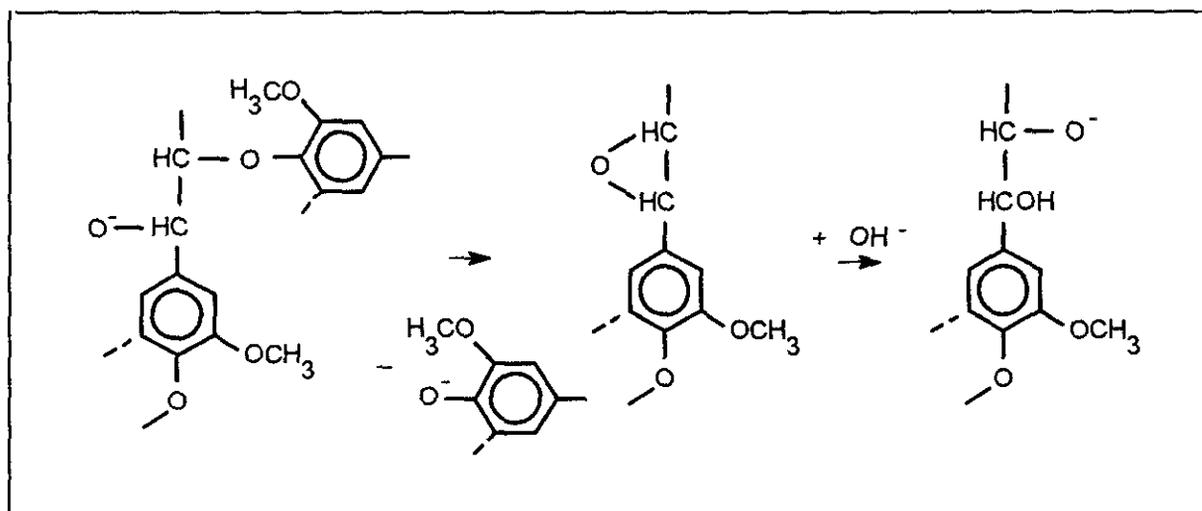


Figura 3.- Reacción de las unidades fenólicas eterificadas en la cocción kraft

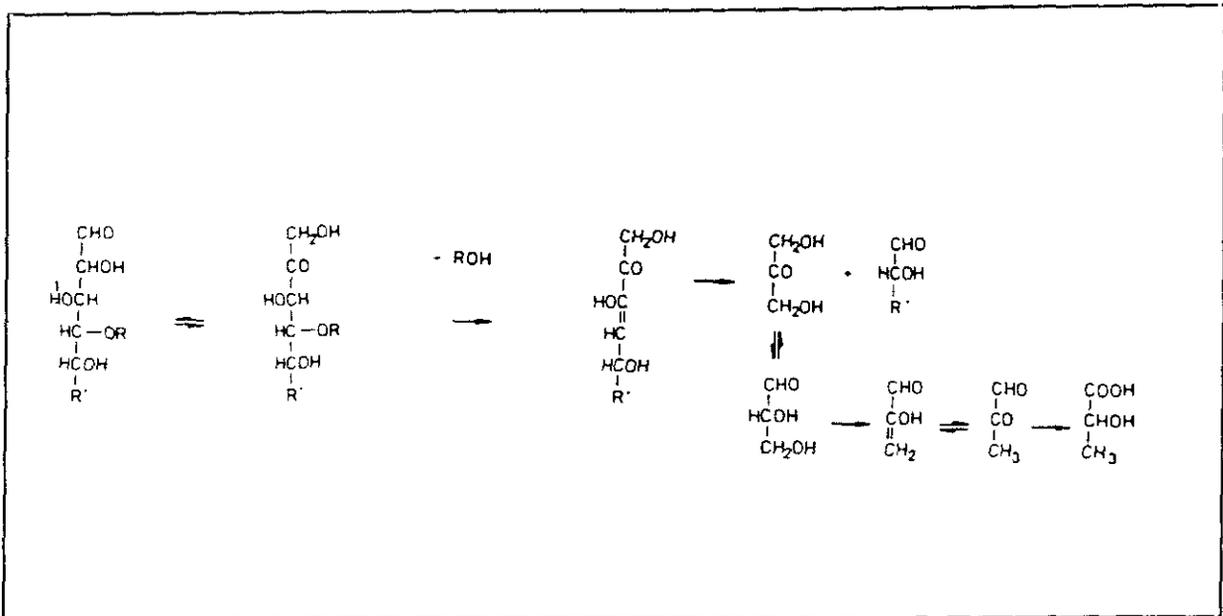


Figura 4.- Degradación de los polisacáridos

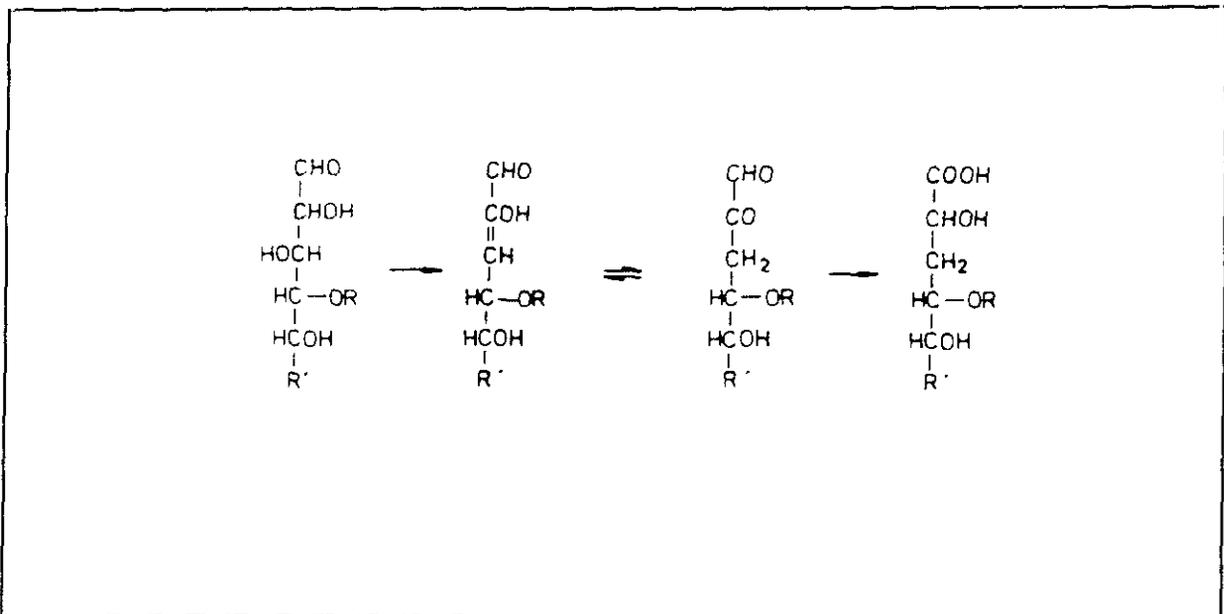


Figura 5.- Oxidación de los grupos terminales de los polisacáridos

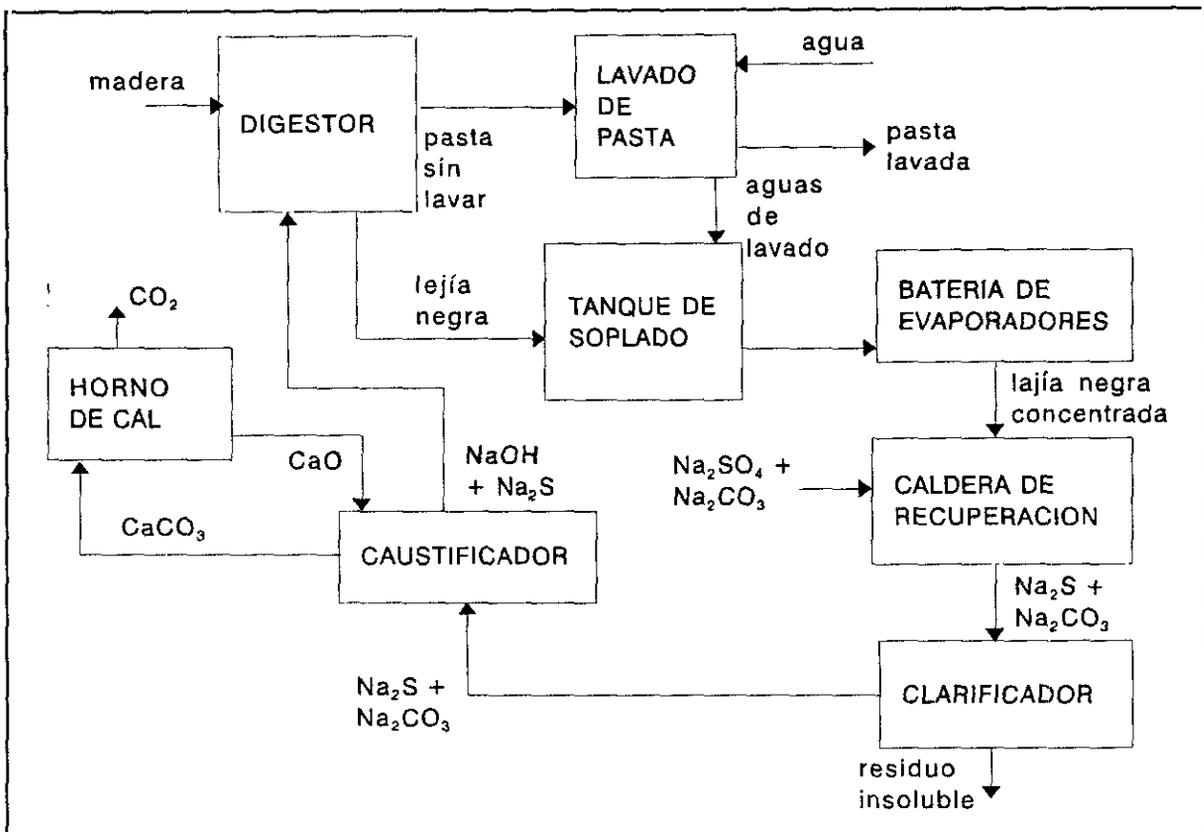


Figura 6.- Ciclo de los reactivos en la cocción kraft

1.2.- SEPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS DE LAS LEJÍAS NEGRAS

En la actualidad, los escasos procesos de recuperación de los sólidos de lejías negras emplean ultrafiltración (Hill y Fricke, 1984; Söderhjelm, 1986; Uloth y Wearing, 1989) o acidificación (Alen y col., 1979; Alen y col., 1986; Venter y Van der Klashorst, 1989; Rojas y Salager, 1994). El desarrollo de membranas resistentes a los álcalis ha hecho de la ultrafiltración un método atractivo cuando se necesita un producto con un peso molecular determinado. Forss y Fuhrmann (1976) han desarrollado el adhesivo "Karatex" a partir de una lignina de alto peso molecular separada de la lejía negra con esta técnica. Lin y Detroit (1981) han utilizado este método para fraccionar lignina y han medido sus propiedades como dispersantes y como reductores de la viscosidad.

En aquellos casos en que se recupera lignina, el método más frecuente de separación es la precipitación con ácido sulfúrico o dióxido de carbono. Un 70 % de la alcalilignina se puede precipitar de la lejía por acidificación con dióxido de carbono (Alen y col., 1979); para ello, pueden emplearse los gases de chimenea, si bien el rendimiento aumenta notablemente si se utiliza dióxido de carbono puro a presiones elevadas. Además, la acidificación con CO₂ tiene la ventaja, frente al H₂SO₄, de no modificar el balance de azufre en el ciclo de la lejía. En la acidificación, se protonan los grupos fenolato y los grupos carboxílicos que estabilizan la lignina en la disolución, se provoca así la precipitación de la lignina y se forma bicarbonato sódico (en la acidificación con CO₂). La lignina precipitada se separa por filtración a temperaturas de 60 a 80°C para mejorar la filtrabilidad. Esta lignina aún contiene sodio unido a grupos carboxilo, que se libera bajando el pH hasta 2-3 con ácido sulfúrico. La adición de este ácido a la lejía provoca la precipitación de más lignina, con lo que, según algunos autores (Alen y col., 1979; Uloth y Wearing, 1989), el rendimiento puede aumentar hasta el 90 % (aunque esta cifra parece exagerada). En contrapartida, el precipitado es ahora mucho más difícil de filtrar y se generan grandes cantidades de H₂S. Whalen (1975) ha

propuesto mejorar la filtrabilidad con la adición de pequeñas proporciones de disolventes orgánicos a la lejía negra. La temperatura es otro factor que afecta a la filtrabilidad (Whalen, 1975; Uloth y Wearing, 1989), mejorándola hasta temperaturas de 80-85 °C, a partir de aquí, el precipitado se transforma en una sustancia viscosa, difícil de filtrar. Además de los derivados de la lignina, aparecen en el precipitado ácidos carboxílicos, entre los que se incluyen hidroxí ácidos, originados por la degradación de los hidratos de carbono.

Además de la temperatura y el pH, la concentración de sólidos también afecta al rendimiento del proceso y a la facilidad de la filtración. Alen y col. (1979) obtienen un rendimiento óptimo de un 27 % de sólidos en lejía negra kraft de *P. silvestris*.

Otra posibilidad, para precipitar algunos de los componentes antes citados, puede ser disminuir su solubilidad por adición de alcoholes o cetonas (Venter y Van der Klashorst, 1989; Jain y col., 1990), como se hace con la precipitación de otras moléculas, relativamente parecidas. Así, se ha observado que la adición de un disolvente orgánico, miscible con la lejía, puede dar lugar a un precipitado, cuya cantidad y composición varía según la cantidad del agente utilizado (Caperos y Villar, 1990). La adición de metanol a lejías negras de plantas anuales ha sido utilizada por Jain y col. (1990) para la separación de hemicelulosas.

En la bibliografía es frecuente encontrar trabajos en los que se emplean cationes polivalentes (Meister y col., 1990; Harris y col., 1981; Brauns y Brauns, 1960), especialmente calcio, para la depuración de los efluentes de la fabricación de pastas de celulosa. Por este motivo, se han probado sales de calcio y de aluminio como precipitantes de lejías negras kraft, consiguiéndose una gran eficacia en la precipitación con una drástica reducción del color en el filtrado. En la precipitación de lejías negra kraft con disoluciones de calcio en etanol (Caperos y col.; 1992), se observó que el rendimiento de la precipitación aumentaba al

incrementarse la dosis de calcio, a su vez, la distribución del calcio entre el precipitado y el filtrado mostró una acumulación en el precipitado. Esto indica la intervención del calcio en la precipitación de lejías negras y en especial de la lignina disuelta, que precipita casi en su totalidad. Los elevados rendimientos obtenidos, hacen atractiva la posibilidad de utilizar sales de cationes polivalentes, en especial calcio, en la recuperación de sólidos de las lejías negras.

1.3.- APROVECHAMIENTO DEL PRECIPITADO

Las lejjas negras kraft contienen los productos de degradación de la lignina (40-50 % de los sólidos, según especie y grado de deslignificación) y de los hidratos de carbono (30 % de los sólidos), junto a menores cantidades de compuestos de bajo peso molecular (ácido acético, ácido fórmico y extractos), como puede verse en la Tabla 2. Las alcaliligninas aún poseen un peso molecular elevado ($M_n = 3000-5000$ en frondosas) con un contenido en azufre que oscila entre el 1-3 %, de acuerdo con los datos mostrados en la Tabla 3. Junto a los compuestos orgánicos, se encuentran en la lejía residual sulfato, carbonato, hidróxido, sulfuro, tiosulfato y cloruro sódico, con menores cantidades de otros elementos, a lo que hay que añadir el sodio unido a los compuestos orgánicos, **Grace y col. (1977)** analizaron muestras de lejjas negras kraft procedentes de 28 fábricas encontrando un contenido medio en sodio del 18,7 % (sobre sólidos totales) y del 3,8 % en azufre.

1.3.1.- Naturaleza y tipos de lignina

Los derivados de lignina son los compuestos más abundantes en las lejjas negras; en su estado natural, la lignina es un polímero ramificado y orientado tridimensionalmente que se encuentra en los tejidos de soporte y conducción de los vegetales y representa entre un 20 y un 30 % de su peso. Estos tejidos están formados por células delgadas y alargadas, en cuya pared celular y laminilla media se localiza la lignina. Distribuida de modo no uniforme, su concentración es mayor en la laminilla media y en la pared primaria de la pared celular, aunque debido a sus reducidos espesores, la mayor parte de la lignina se encuentra en la pared secundaria (esquema de la célula en la Figura 7). Dentro de las diferentes especies de maderas, el contenido medio de lignina es ligeramente superior en las maderas de coníferas (26-32%) que en las de frondosas (20-28%) y, dentro de una misma especie, varía de la madera normal a la madera de compresión o de tensión.

Tabla 2. Subproductos de la cocción kraft. (Sjöstrom, 1981b).

Subproducto Kg/t de pasta	Pino	Abedul
	Rendimiento 47%	Rendimiento 53 %
Lignina	510	340
Hidroxi ácidos	310	240
- Glicólico	10	15
- Láctico	45	45
- 2-Hidroxi butanoico	15	65
- 2,5-Dihidroxipentanoico	10	10
- Xiloisosacarínico	15	45
- Glucoisosacarínico	160	35
Acido fórmico	70	50
Acido acético	50	120
Ácidos resínicos y grasos	75	50
Trementina	10	-
Otros	100	85

Tabla 3. Propiedades de la lignina Björkman y de la lignina kraft. (Sjöstrom, 1981c).

	Lignina Björkman	Lignina kraft
Peso molecular (PM_N)	8.000 - 10.000	3.000 - 5.000
Polidispersidad (PM_p/PM_N)	2 - 3	3 - 4
Azufre (%)	-	1 - 3
Grupos funcionales		
- Hidroxilo	120	120
- OH guayacilo	30	60
- OH catecol	-	12
- OH alifático	90	48
- Carboxilo	5	16
- Carbonilo	20	15
- Dobles enlaces		
- coniferilo	7	-
- estilbeno	-	7

La lignina de coníferas es, en su mayor parte, el producto de polimerización del alcohol coniferilo; en maderas frondosas, es un copolímero de los alcoholes coniferilo y sinapilo con diferentes cantidades de las dos unidades; mientras que en las gramíneas, la lignina está formada por polimerización de los alcoholes coniferilo, sinapilo y p-coumarilo. Esto se traduce en que, mediante oxidación con nitrobenzoceno en medio alcalino (reacción empleada frecuentemente en estudios estructurales de lignina), la lignina de coníferas produce vainillina, la de frondosas da aldehído siríngico y cantidades menores de vainillina, mientras que la lignina de plantas herbáceas produce una de mezcla de los dos y de p-hidroxi-benzaldehído. Las unidades estructurales están unidas entre sí mediante enlaces éter o uniones carbono-carbono, formando un polímero cuyo peso molecular oscila entre 8.000 y 11.000 (eventualmente alcanza el valor de 20.000) en las preparaciones de lignina que mejor representan a la lignina original.

Los hidratos de carbono formados en las plantas por la fotosíntesis, sufren un serie de transformaciones enzimáticas que dan lugar a los alcoholes coniferilo, sinapilo y p-coumarilo. Estos precursores de la lignina sufren una deshidrogenación enzimática, produciéndose un radical fenoxi, que queda estabilizado por resonancia, de acuerdo con el esquema de la Figura 8. Estos radicales se combinan formando dímeros y oligómeros, y, a continuación, los monómeros se adicionan al extremo del polímero que se está formando. Las uniones existentes en la estructura de la lignina se han determinado por métodos de degradación e identificación de los productos y con trabajos sobre compuestos modelo (Sarkanen, 1981). En los dímeros identificados se ha encontrado que predominan los enlaces arilglicerol- β -aril éter (entre 50 y 60 % del total de las uniones), fenil coumarano (6 a 12 %), bencil aril éter (6 a 8 %) bifenilo (4 a 11 %) y diaril éter (3 a 7 %) estos enlaces se encontraron tanto en lignina de coníferas como de frondosas (Adler, 1977). Adler, Freudenberg y Nimz han elaborado esquemas de la estructura de la lignina, la Figura 9 muestra el propuesto por Adler para lignina de coníferas.

Derivados de la lignina

El aislamiento de la lignina, a partir de la madera, presenta el inconveniente de encontrar un agente que, sin alterar su estructura y composición química, disuelva selectivamente (o deje insoluble) la totalidad de la lignina. Lo heterogéneo de su composición química y las diferencias de pesos moleculares, hacen que solo una fracción de la lignina se disuelva en los agentes utilizados. Por otra parte, otros compuestos presentes en la madera pueden aparecer junto con la lignina en la fracción "purificada".

Estos inconvenientes han hecho que se hayan propuesto numerosos métodos para el aislamiento y la purificación de la lignina. Como, por los motivos ya expuestos, la lignina obtenida por estos procedimientos no es representativa de la que se encuentra en la madera, en algunos casos, dichos procedimientos la alteran considerablemente, por lo que la lignina así aislada se denomina según el método empleado, para marcar la diferencia con la lignina, tal y como se encuentra en la naturaleza.

Los métodos de aislamiento obtienen la lignina ya sea por disolución de la misma o del resto de los componentes que la acompañan en la madera, quedando la lignina como un residuo insoluble. Los tipos más conocidos se citan a continuación:

- Lignina Klason: Es el residuo insoluble del tratamiento sucesivo de la madera libre de extractos con ácido sulfúrico concentrado (72 %) y diluido. Este método es la base de la determinación de lignina en madera y pastas, sin embargo, la lignina que se obtiene está muy modificada por el tratamiento.

- Lignina Willstätter: El procedimiento es similar al anterior, pero se emplea ácido clorhídrico fumante en lugar de ácido sulfúrico.

- Lignina Cuproxam: Método menos energético que los anteriores, en él, el serrín libre de extractos, se somete sucesivamente a tratamiento con ácido diluído a ebullición y solución amoniacal de cobre. El método no evita completamente los cambios químicos en la lignina aislada.

- Lignina nativa de Brauns: Este procedimiento extrae la materia prima molida con alcohol y, seguidamente, precipita la lignina con éter. Se consigue así una lignina sin alterar, pero de menor peso molecular que la lignina natural.

- Lignina enzimática: Para aumentar la cantidad de lignina solubilizada se somete a la madera a un tratamiento con hongos. El rendimiento en lignina puede alcanzar el 20 %, y el producto que se obtiene es similar a la lignina nativa de Brauns.

- Lignina dioxano. La madera se extrae con una mezcla de dioxano y 2,5 % de ácido clorhídrico. Los rendimientos que se alcanzan son del 15 %.

- Lignina Björkman o lignina de madera molida: Se muele la madera en un molino de bolas con un agente -como tolueno- que no hinche la madera. A continuación, la lignina se extrae con mezcla agua-dioxano. El rendimiento puede llegar al 50 % de la lignina y el producto no sufre alteraciones, lo que lo hace muy utilizado en estudios estructurales de la lignina.

- Lignosulfonatos: Son un subproducto de la fabricación de pasta de papel por el método al sulfito. El proceso emplea bisulfito como agente deslignificante a temperaturas de 160 °C. En las condiciones de reacción, la lignina se sulfona, se despolimeriza y pasa a la disolución.

- Ligninas alcalinas: Son un subproducto de la fabricación de pasta por los procesos a la sosa y al sulfato. En las condiciones de la cocción, la lignina se

despolimeriza y pasa a disolución. Cuando se trabaja con el proceso al sulfato, el derivado que resulta incorpora azufre en su composición, que está ausente en el derivado de lignina del proceso a la sosa, donde la deslignificación se lleva a cabo únicamente con hidróxido sódico.

1.3.2.- Usos de las alcali-ligninas

La casi totalidad de la producción de lignina kraft se quema en los hornos de recuperación, para reutilizar los reactivos y obtener energía. La combustión de las alcaliligninas (y del resto de materia orgánica que las acompaña en las leñas negras) rentabiliza este proceso, aunque el coste de la planta de combustión es un serio inconveniente, principalmente para fábricas de pequeña capacidad.

El empleo de los derivados de lignina como surfactantes es su aplicación más importante, tanto por su volumen como por sus aplicaciones, de las que se citan a continuación las más importantes.

Lodos en prospecciones petrolíferas. En la perforación de pozos de petróleo se necesita añadir un lodo formado por agua, un dispersante y una arcilla. Este lodo tiene como funciones lubricar el taladro, extraer y transportar a la superficie la materia taladrada, cementar y sellar las paredes del pozo y evitar, con su presión hidrostática, la salida brusca de crudo, gases y agua. Para esta aplicación se han empleado ligninas kraft y lignosulfonatos; los más utilizados han sido lignosulfonatos de cromo y ferrocromo. El lodo debe poseer propiedades reológicas y distribución de tamaño de partículas adecuadas, y debe conservar sus propiedades a temperaturas de hasta 150 °C, presiones de 100.000 a 140.000 KPa y en presencia de iones contaminantes.

Aditivos del cemento y hormigón. En la industria del cemento se emplean aditivos en la molienda del clínquer, que disminuyen la tensión superficial en la

interfase aire-sólido, con lo que se busca reducir la aglomeración de las partículas molidas. Tanto los lignosulfonatos, como la lignina kraft sulfonada se han empleado como aditivos, mostrándose efectivos a niveles del 0,02 %. Estos mismos productos se emplean en el hormigón para mejorar su resistencia a la tracción y compresión, donde actúan optimizando la cantidad de aire que se incorpora al hormigón, de forma que amortigua las tensiones internas producidas por la congelación o fusión de agua o hielo en su interior.

Dispersantes. Los derivados de la lignina, añadidos en pequeñas dosis a suspensiones de sólidos en agua, recubren la superficie de las partículas dotándolas de carga global negativa, por lo que éstas se dispersan, lo que se traduce en una reducción de la viscosidad de la suspensión. Se utilizan en estos casos lignosulfonatos con pesos moleculares comprendidos entre 10.000 y 40.000, aunque las ligninas kraft y sus productos de sulfonación también se han utilizado. Estos productos tienen aplicación en la industria cerámica, cosmética, en pinturas, planchas de yeso y en la dispersión de negro de humo en el caucho.

Emulgentes. Las ligninas se utilizan para estabilizar las emulsiones petróleo-agua, que resisten variaciones grandes de temperatura y la presencia de ácidos y bases débiles. Se emplean también en emulsiones asfálticas, donde se prefieren los lignosulfonatos libres de azúcares, y en las espumas antiincendios, donde se han empleado ligninas kraft y sus productos de sulfonación, tales como "Polyfons" de Westvaco.

"Binders" y adhesivos. Las lejías residuales del proceso al sulfito se pulverizan sobre la superficie de las carreteras, lo que proporciona una superficie más duradera y libre de polvo. Los lignosulfonatos se emplean también en la extracción de minerales, se encuentran en la composición de los moldes para fundir metales, en la preparación de adhesivos, en la fabricación de briquetas de carbón,

para lo que se prefiere lignosulfonatos de amonio que tienen un bajo contenido en cenizas.

Resinas. Los derivados de la lignina, debido a su naturaleza fenólica, se han empleado en la formulación de resinas fenol-formaldehído. En resinas o adhesivos a prueba de agua, no pueden utilizarse lignosulfonatos por su carácter hidrófilo, y el empleo se limita a las alcaliligninas o lignosulfonatos desulfonados. La condensación de la lignina con fenoles, aldehídos e isocianatos ha sido estudiada por **Kraltz y col. (1962)**. Las combinaciones de lignosulfonatos con resinas fenol-formaldehído o urea-formaldehído de bajo peso molecular se han aplicado como adhesivos en tableros de partículas y en madera laminada.

Rieche y Redinger (1963) han condensado lignina con fenol en medio ácido, el producto puede condensar con formaldehído e hidróxido sódico y se obtiene una resina de termosellado que puede ser adecuada para laminación de material fibroso. La reactividad de la lignina con formaldehído se puede mejorar por desmetilación de los grupos guayacilo a catecoles. Estas aplicaciones se ven limitadas por la coloración oscura de los productos.

Industria del caucho. La calidad y resistencia del caucho se puede mejorar con la adición de derivados de lignina. La lignina kraft, debido a su menor densidad, es más efectiva como reforzante que el negro de humo, pero aunque se obtiene un caucho ligero, con buena elongación y resistencia, su uso en neumáticos no ha sido del todo satisfactorio. La oxidación con oxígeno en medio alcalino se ha propuesto como tratamiento para mejorar las propiedades de la lignina kraft en esta aplicación.

Otros usos. Como precipitantes de proteínas las ligninas han encontrado aplicación en la alimentación de ganado y en la industria farmacéutica. Los lignosulfonatos reemplazan parcialmente a los taninos en la curtición de pieles, actúan

como inhibidores de la cristalización en fertilizantes y pesticidas, y, a pH alcalino, como secuestrantes de metales, tales como Ca, Zn, Ni, Al o Sn.

Materia prima en la Industria Química. El aprovechamiento de las alcaliligninas, como materia prima en la obtención de productos químicos, solo ha encontrado aplicación en la síntesis de sulfuro de dimetilo (Pearl, 1982), que se puede obtener calentando la lignina a temperaturas de 200-250 °C en presencia de azufre, su obtención no interfiere en la recuperación de reactivos, ni reduce el poder calorífico de la lejía. Esta producción la inició, en EE.UU., Crown-Zellerbach, y parece ser la única comercial hasta este momento. Este producto tiene aplicaciones como disolvente y como intermedio en la producción de dimetil-sulfóxido, también utilizado como disolvente.

La vainillina es otro producto que se obtiene a partir de un derivado de la lignina (en este caso lignosulfonatos). ITT Rayonier, Monsanto (EE.UU.) y Rhone Poulenc tienen fábricas de producción de vainillina por este método. El mercado de vainillina lo constituyen las industrias alimentaria, farmacéutica (utiliza la vainillina como materia prima en la síntesis de L-Dopa para combatir el síndrome de Parkinson), y cosmética (que la emplea en la preparación de cremas bronceadoras, por su absorción de la radiación ultravioleta). La producción de vainillina va en aumento, y su demanda se calcula que crece a un 10 % anual, estimaciones del consumo mundial en 1990 lo situaban en 12.000 Tm/año (Clark, 1990), del que la mayor parte (el 84 %) se dirige a la industria alimentaria .

Actualmente, la vainillina se obtiene a partir de lejías negras de maderas de coníferas del proceso al sulfito. Mediante fermentación se eliminan los azúcares y el efluente se concentra, hasta alcanzar el 12 % en contenido de sólidos. La disolución se hace alcalina, añadiendo cal o hidróxido sódico, la mezcla que resulta se lleva al reactor, donde se oxida con aire. Las condiciones de trabajo son objeto de diversas patentes con grandes diferencias entre ellas. La presión varía entre

10,5 y 105 Kg/cm² y la temperatura entre 160 y 250 °C. El rendimiento máximo en vainillina depende de la presión parcial del oxígeno dentro del reactor (Fisher y col., 1951; Bryan, 1954). En condiciones adecuadas, el rendimiento en vainillina puede ser hasta de un 20% sobre la lignina tratada, y la concentración de vainillina a la salida del reactor alrededor de un 1%. La vainillina se extrae con butanol en contracorriente, y se purifica extrayéndola, a continuación, con una solución acuosa de dióxido de azufre. De la solución se deja cristalizar la vainillina, que se obtiene con un rendimiento final del 16 % sobre la cantidad de lignina tratada. La extensión de esta reacción a las alcaliligninas ha sido considerada por Pearl y Beyer (1966).

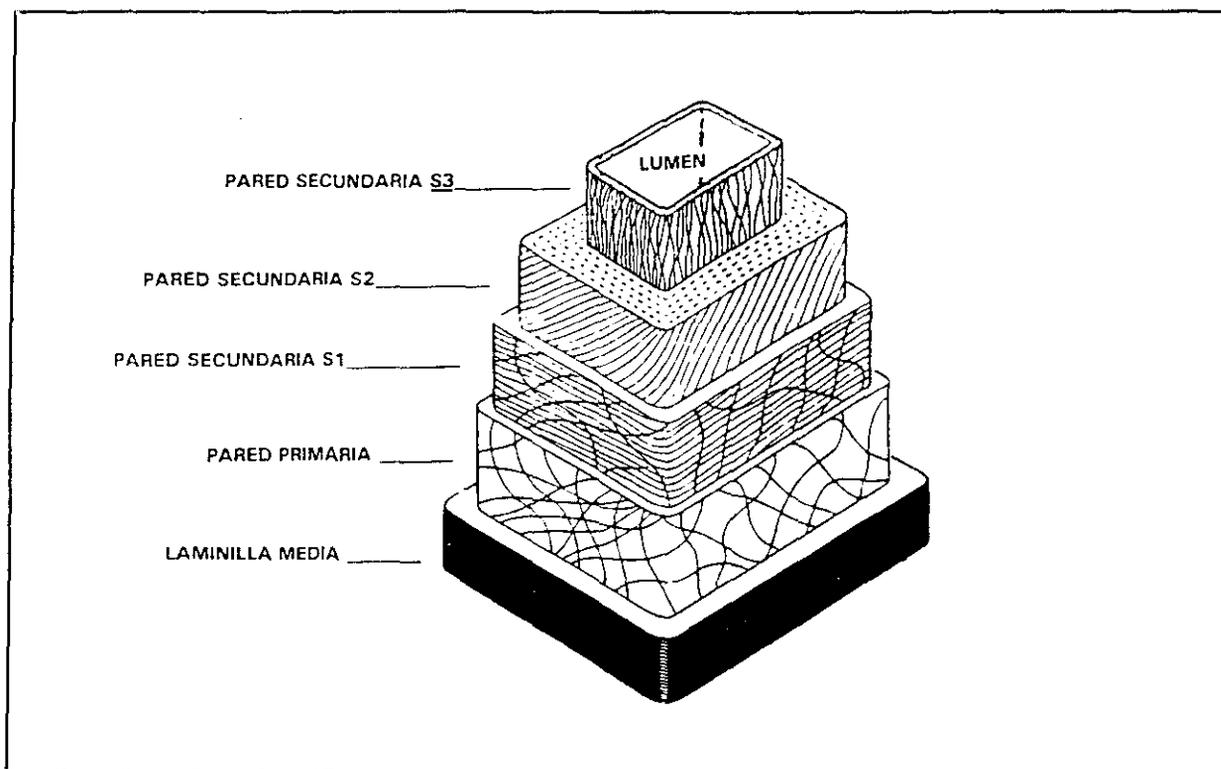


Figura 7.- Esquema de la célula

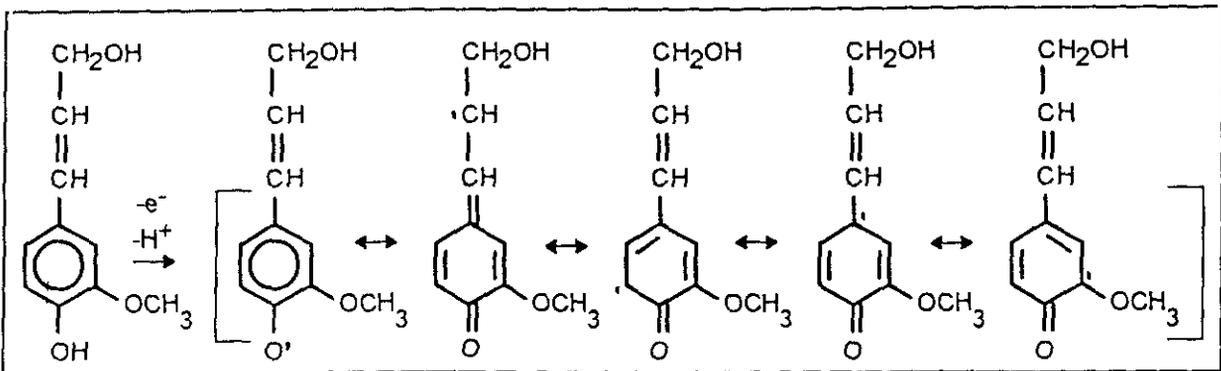


Figura 8.- Precursores de la lignina. Estabilización de los radicales fenoxi

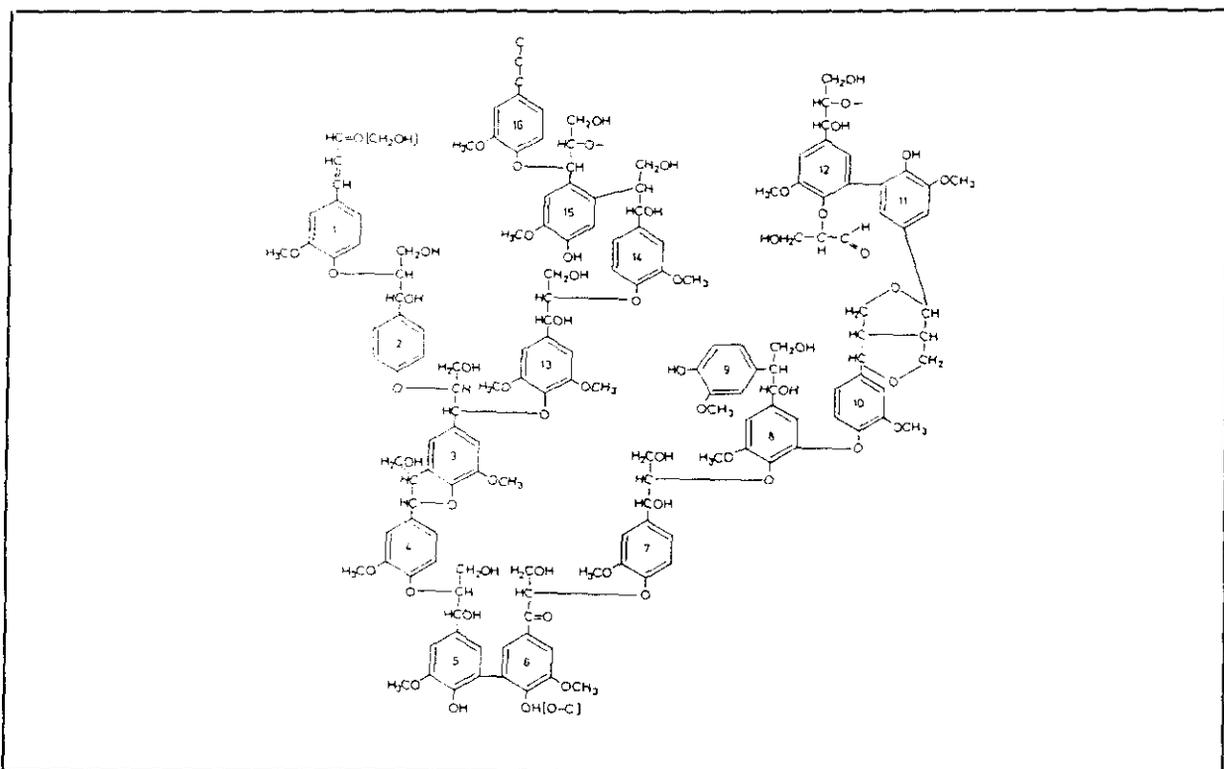


Figura 9.- Modelo de Adler para la lignina de coníferas

1.4. OBJETO DEL TRABAJO

La finalidad primera de este trabajo es dar una alternativa a la combustión de las lejías negras que, a la vez que permita su empleo como materia prima, ofrezca otras posibilidades, como serían el incremento de la producción de pasta o la depuración de las aguas del lavado de la pasta (demasiado diluídas para quemarse en la caldera de recuperación). Los objetivos parciales son aprovechar las lejías negras kraft para recuperar la lignina sin interferir en el proceso kraft de obtención de pastas, es decir, sin modificar el ciclo de reactivos y reduciendo, si es posible, la carga contaminante en las lejías negras. El segundo objetivo es el tratamiento de la lignina recuperada con agentes oxidantes para su transformación en productos de alto valor añadido.

La propuesta que se presenta sigue esta dirección y se esquematiza en la Figura 10. Como puede apreciarse, en ella se plantea la extracción y oxidación a productos útiles de la materia orgánica de las lejías negras, a la vez que el aprovechamiento de reactivos de cocción y la reducción de la carga contaminante en efluentes.

En la primera etapa, se estudiará la precipitación por adición de disolventes orgánicos miscibles con agua. Con objeto de elegir el reactivo más idóneo para el proceso, se precipitará la lejía negra con distintos disolventes, empleando un amplio rango de relaciones disolvente/lejía. Para mejorar su poder precipitante se probará la adición de cationes polivalentes (solubles en el disolvente) en diferentes cantidades, comparándose los resultados con los obtenidos: a) con el disolvente puro y b) añadiendo la sal directamente a la lejía negra. Se estudiará también el efecto de cada una de estas modificaciones sobre la composición de las fracciones precipitadas, para lo que se medirá la proporción de lignina recuperada así como de la cantidad del catión precipitante y de los reactivos de la cocción kraft, por si fuera posible reutilizar los reactivos.

El filtrado de la etapa anterior se someterá a destilación para recuperar el disolvente (si lo hubiera). A continuación, se medirá la carga contaminante de la fracción líquida, con objeto de prever el efecto perjudicial de los efluentes de esta industria en las cuencas receptoras y facilitar, en su caso, el tratamiento de los mismos, aunque es probable que no lo necesiten.

En una segunda etapa, se estudiará la oxidación de los precipitados de la etapa precedente, en medio alcalino, para obtener vainillina y/o aldehído sirngico, productos de alto valor añadido, con aplicaciones en las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética. Como oxidantes se utilizará nitrobenceno, óxido de cobre y oxígeno. La oxidación con nitrobenceno en medio alcalino consigue elevados rendimientos en vainillina y aldehído sirngico y, por este motivo, se ha empleado frecuentemente en estudios estructurales de lignina. El nitrobenceno, producto caro y tóxico, se ha descartado como posible oxidante a gran escala, pero en nuestro caso, los resultados con este oxidante establecerán una referencia en las oxidaciones posteriores. Las oxidaciones con óxido de cobre y oxígeno tienen por objeto encontrar condiciones de oxidación que permitan alcanzar rendimientos elevados y hagan competitivo este método con el de oxidación de lignosulfonatos.

Después de estudiar los efectos de los distintos oxidantes, y la distribución de productos que proporcionan, se probará a aumentar el rendimiento mediante la adición de agentes que puedan actuar como catalizadores de oxidación. Se medirá el efecto de cationes de metales de transición como Cu y Co, así como el de la sal del catalizador utilizada (si es soluble o no en el medio de reacción).

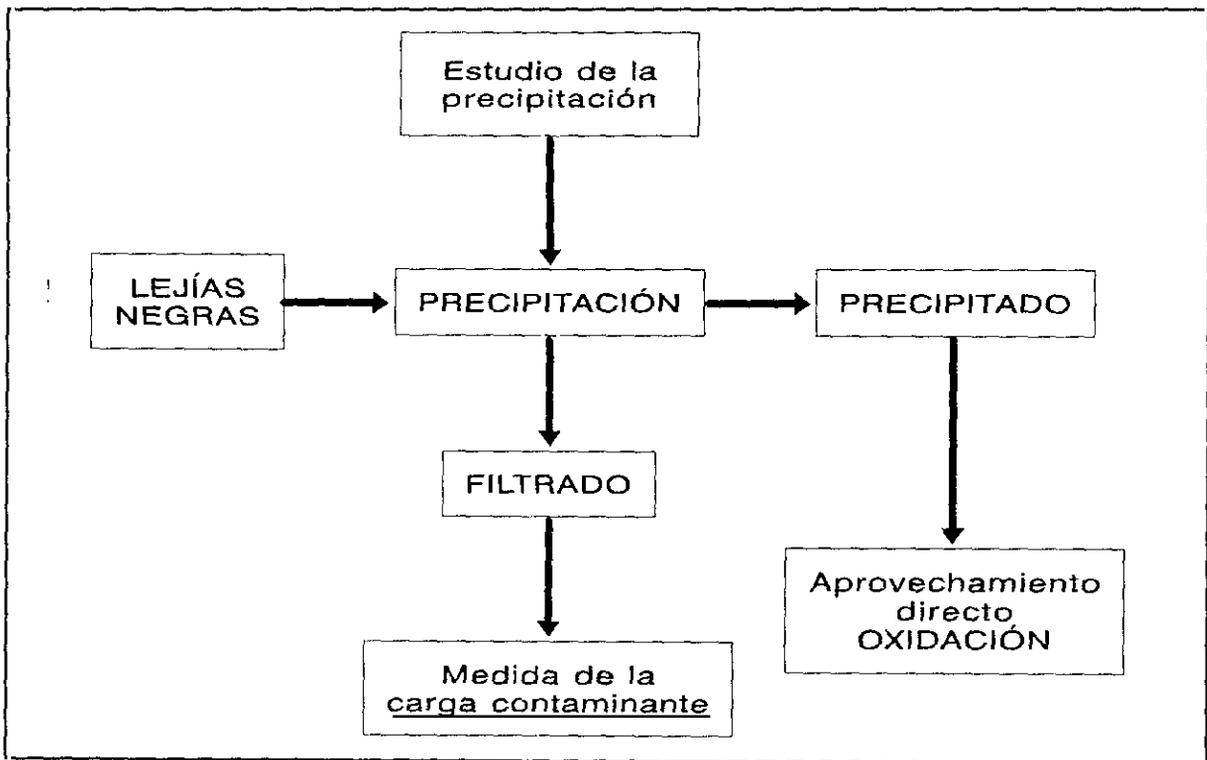


Figura 10.- Esquema del trabajo

2.- PRECIPITACIÓN DE LAS LEJÍAS NEGRAS

2.- PRECIPITACIÓN DE LAS LEJÍAS NEGRAS

La recuperación de la lignina de las lejías negras kraft ha sido objeto de múltiples estudios, muchos de ellos muy recientes, que emplean como procedimientos de separación la ultrafiltración y la precipitación con ácidos. Muy recientemente, se ha propuesto la precipitación con compuestos orgánicos. La ultrafiltración resulta ventajosa en aplicaciones que requieren lignina de un determinado peso molecular (Loufti y col., 1991), mientras que la precipitación con ácido es un método más sencillo de realizar en la práctica. En este último caso, se puede utilizar dióxido de carbono o ácido sulfúrico, que pueden emplearse puros o aprovechar corrientes residuales, aunque el empleo de gases de chimenea como fuente de dióxido de carbono reduce el rendimiento de la precipitación respecto al CO₂ puro (Alen y col., 1979). Otra posibilidad, el empleo de corrientes residuales de la generación de ClO₂ como fuente de ácido sulfúrico queda restringido a unos cuantos casos; además, la tendencia actual en las fábricas kraft es a sustituir, total o parcialmente, los agentes clorados de blanqueo por otros libres de cloro. Paralelamente a estos trabajos, han aparecido numerosas propuestas para la aplicación de ligninas en usos diversos, en los que, la separación y la purificación

se lleva a cabo por uno de los métodos mencionados. La Tabla 4 presenta un resumen de los trabajos de recuperación de lignina por los métodos de ultrafiltración y precipitación con ácido. En la Tabla 5 se recogen algunas aplicaciones recientes buscadas a los derivados de lignina originados en la fabricación de pastas de papel.

Precipitación con ácidos

La precipitación con ácido recupera la mayor parte de la lignina kraft, aunque para ello se necesita alcanzar valores de pH bajos, de 2 a 3 unidades, lo que impone el empleo de ácidos fuertes, como sulfúrico o clorhídrico.

El rendimiento de la precipitación depende del pH final y del contenido en sólidos de la lejía. **Alen y col. (1979)** precipitaron lejía negra kraft con dióxido de carbono y estudiaron la influencia sobre el rendimiento del contenido en sólidos, de la presión parcial de CO₂ y del tiempo de carbonatación. Los resultados que presentan muestran un rendimiento máximo de un 27 % de sólidos en la lejía, dicho rendimiento, dentro del rango estudiado, aumenta continuamente con el tiempo y la presión de CO₂. Los mejores resultados se alcanzan a 1500 KPa de presión de CO₂ y supone un 77 % de sólidos recuperados con un pH final de 8. Para el estudio del rendimiento a pH menores, se acidifica con ácido sulfúrico hasta pH = 2; en estas condiciones, el rendimiento aumenta al 90 % de sólidos. En todos los casos, la precipitación se realiza a 80 °C para mejorar la filtrabilidad, que a temperatura ambiente se dificulta por la formación de una suspensión coloidal.

Tabla 4. Estudios sobre la recuperación y purificación de lignina de leñas negras.

Referencia	Condiciones
Precipitación con ácido Whalen; 1975 Alen y col.; 1979 Lundquist y Kirk, 1980 Alen y col.; 1986 Kim y col., 1987 Venter y Van der Klashorst; 1989 Uloth y Wearing; 1989 Rojas y Salager; 1994	H ₂ SO ₄ 2N; pH = 2; Adición de disolventes orgánicos CO ₂ ; pH = 8; 80 °C Extracción con piridina, ác. acético, agua CO ₂ ; pH = 8,5; H ₂ SO ₄ ; pH = 2,8 Purificación por precipitación/redisolución CO ₂ ; pH = 9,5 H ₂ SO ₄ ; pH = 3-10 H ₂ SO ₄ 2N; pH = 2-7
Ultrafiltración Hill y Fricke; 1984 Söderhjelm; 1986 Uloth y Wearing; 1989	Tamaño de corte: 500 - 300.000 Daltons Tamaño de corte: 50.000 Daltons Tamaño de corte: 6.000 - 50.000 Daltons

Tabla 5. Aplicaciones de las ligninas industriales.

Claves: LK: Lignina kraft; LS: Lignosulfonatos

Aplicación	Tipo de lignina
Usos de la lignina sin despolimerizar Lodos en prospecciones petrolíferas Aditivos en la industria de cemento y hormigón Dispersantes Emulgentes Adhesivos Resinas fenol-formaldehído Industria del caucho Curtición Fertilizantes	LK y LS LK y LS LS y LK sulfonada LS, LK y LK sulfonada LS LK LK, LK oxidada LS LK
Transformación de la lignina en productos químicos Sulfuro de dimetilo Vainillina	LK LS

En otro trabajo, los mismos autores (Alen y col., 1986) fraccionan una lejía, retirada de la cocción antes de que de comienzo la deslignificación a temperatura constante. El fraccionamiento lo realizan sucesivamente con CO₂ a presión (800 KPa y pH 8,5) y con H₂SO₄ (pH 2,8). Los rendimientos en lignina de cada etapa son del 70 % y del 90 %, respectivamente.

Whalen (1975) presentó una alternativa para mejorar la filtrabilidad. Propone el empleo de disolventes orgánicos insolubles en agua para acelerar la filtración y evitar la retención de líquido por el precipitado (y la contaminación de la lignina con sales sódicas y ácidos orgánicos). En este trabajo (Whalen, 1975), se precipita la lejía negra kraft con ácido sulfúrico hasta pH 2, y se añade cloroformo en distintas proporciones. A una relación cloroformo/sólidos totales de 0,9 ml/g, la velocidad de filtración es 60 veces mayor que la de la filtración sin el disolvente, y se recupera el 99 % del líquido en el filtrado. En pruebas con otros disolventes, encontró que en once de veinticinco casos se mejora la filtrabilidad, obteniendo los mejores resultados con cloruro de metileno. En el mismo trabajo, el autor muestra los resultados de variar el pH final de la precipitación entre 2 y 4, favoreciendo la precipitación con cloruro de metileno. A pH 4, la velocidad de filtración es comparable a la que se tiene a pH 2 sin adición del disolvente, por lo que la aplicación de este método queda restringido a la separación a bajos pH. El autor (Whalen, 1975) propone, como explicación del fenómeno, la unión por enlace de hidrógeno entre la lignina y el disolvente, que desplaza al agua de la esfera de solvatación haciéndola más pesada y disminuyendo la hidrofiliidad de la molécula. El resultado global favorece la aglomeración y precipitación del sólido.

Para la precipitación de lejías residuales de bagazo del proceso a la sosa, Venter y Van der Klashorst (1989) proponen un método de precipitación en dos etapas. Las lejías residuales de la cocción del bagazo tienen una composición química diferente a la de la madera, con mayor contenido en pentosanos y sílice

y cantidades similares de lignina. La precipitación directa de la lignina da lugar a un precipitado con un contenido elevado en hemicelulosas, para evitarlo, los autores precipitan en primer lugar las hemicelulosas (poco degradadas por las condiciones del proceso) por adición de metanol a la leña negra. El precipitado que resulta se compone mayoritariamente de hemicelulosas y de una fracción inorgánica. El filtrado se destila para recuperar el metanol y se precipita a continuación con CO₂ a pH 9,5 para recuperar la lignina. De esta manera, consiguen extraer el 63 % de la lignina.

En la precipitación con ácidos de leñías negras, la lignina va acompañada de impurezas como reactivos de cocción y ácidos orgánicos solubles en medio acuoso. La purificación de esta lignina ha sido abordada por **Lundquist y Kirk (1980)**, que fraccionaron lignina kraft industrial (Indulin ATR-C) mediante un procedimiento de extracción líquido-líquido. El método separa en la fase acuosa los hidratos de carbono y los compuestos inorgánicos y concentra la lignina en la fase orgánica. La separación de lignina alcanza el 60 %.

Kim y col. (1987), proponen un método de purificación en etapas sucesivas de precipitación con H₂SO₄ 1 N hasta pH 2, lavado con H₂SO₄ 0,01 N y redisolución del precipitado en NaOH 0,1 N, seguido de nuevas etapas de precipitación y lavado. El rendimiento final en lignina está cercano al 80 %.

Ultrafiltración

La ultrafiltración difiere de la filtración convencional en el tamaño de las partículas que se separan y en las características del material que se trata. En este caso, es una disolución (en la filtración se separa una mezcla sólido-líquido en sus dos fases) la que, mediante presión se fuerza a pasar a través de una membrana. La separación se produce ahora entre moléculas con diferente tamaño, que pasarán

al ultrafiltrado o se retendrán en la membrana. Como ultrafiltración se consideran las separaciones que tienen lugar entre 2 y 20 nm (Kirk-Othmer, 1983), por encima de estos tamaños se habla ya de microfiltración.

Esta técnica se ha utilizado en ocasiones para el tratamiento de leñas negras. En estos casos el objetivo es diverso, Forss y Fuhrman (1976) separaron por ultrafiltración lignina de alto peso molecular con la que desarrollaron el adhesivo "Karatex" objeto de patente. Söderhjelm (1986) empleó la ultrafiltración para retirar de la leña negra kraft la fracción de lignina de alto peso molecular. Observó una drástica reducción de la viscosidad de la leña negra después del tratamiento. Hill y Fricke (1984) emplearon distintas membranas con tamaños de poro entre 500 y 300.000 Daltons para la ultrafiltración de leña negra kraft y estudiaron la composición de las fracciones en cada caso. Uloth y Wearing (1989) comparan los métodos de ultrafiltración y precipitación con ácido en la separación de lignina de la leña negra. Kirkman y col. (1986) simulaban la recuperación de lignina kraft por ultrafiltración y evaluaron su efecto sobre la operación de una fábrica de 750 t/día de pasta kraft. En el estudio, concluyeron que el procedimiento es viable y evitaría el cuello de botella que, en la producción de pasta kraft, supone el horno de recuperación, además de evitar sobrecargas en el mismo y ofrecer al mercado una lignina kraft de alto peso molecular.

Evaluación de los métodos de recuperación de lignina

Al evaluar los métodos de recuperación de lignina descritos con anterioridad, se observa, en primer lugar, la diferente eficacia de cada caso. La precipitación con un ácido fuerte recupera la casi totalidad de la lignina, aunque, en estos casos, es preciso disminuir el pH hasta valores de 2 o 3, lo que supone un mayor coste de reactivos y el empleo de materiales resistentes a la corrosión. La precipitación con CO₂ logra bajar el pH hasta 8 y separar aproximadamente el 70 % de la lignina,

aunque el rendimiento depende en gran medida del contenido en sólidos de la lejía negra y de la presión de CO₂, y se reduce considerablemente cuando en la precipitación se emplean gases de chimenea en lugar de CO₂ puro.

La ultrafiltración se utiliza para fraccionar la lignina por pesos moleculares. Con la tecnología actual se puede disponer de membranas con bajo número de corte, hasta valores de 150 según Jantunen y col. (1992), sin embargo, esta técnica no se emplea en la recuperación de la totalidad de la lignina y se ha limitado a extraer de las lejías negras la fracción de lignina de alto peso molecular.

El caudal que atraviesa la membrana depende de factores tales como la viscosidad del fluido, la diferencia de presión aplicada y de características de la membrana como el tamaño de poro, y la longitud y tortuosidad de éstos. Entre los fenómenos que pueden tener lugar, y que afectan la eficacia del proceso, está la compactación de la membrana bajo determinadas condiciones de operación, y que hace que, en estas circunstancias, el caudal de ultrafiltrado disminuya. Cuando el tamaño de la molécula de soluto es similar al tamaño de los poros se produce la oclusión de éstos, puesta de manifiesto en el valor mínimo del caudal de ultrafiltrado para ese peso molecular. El porcentaje de recuperación que se consigue depende del tamaño de poro de la membrana y en los trabajos revisados oscila entre el 54 % y el 80 %.

Un segundo aspecto a tener en cuenta es la filtrabilidad de la lignina. Como ya se ha mencionado, la precipitación con ácido se realiza a temperaturas cercanas a 80 °C. A temperatura ambiente, la filtración es lenta y mejora hasta que se alcanzan los 80-85 °C, a partir de este intervalo de temperaturas, el precipitado se transforma en una sustancia gelatinosa difícil de filtrar (Loufti y col., 1991). En su trabajo, Whalen (1975) presenta un método de mejorar la filtración añadiendo un

disolvente orgánico insoluble en agua. Aunque los datos de filtrabilidad mejoran con este tratamiento, se necesita emplear cantidades de disolvente elevadas.

El consumo de reactivos es otro factor que se ha de considerar en la precipitación con ácido. **Hill y Fricke (1984)** midieron el consumo de ácido en una lejía negra y en las dos fracciones que resultaban después de someterla a ultrafiltración. Observaron que el consumo de ácido, en el primer caso, se corresponde con la suma de los consumos de las dos fracciones de la ultrafiltración, que, en este último caso, se distribuye entre el 81 % consumido por el ultrafiltrado (que contenía tan solo un 12 % de lignina inicial) y el 19 % consumido por la fracción retenida. Este hecho muestra que la mayor parte del ácido necesario para precipitar la lignina kraft se consume en acidular las sales sódicas de compuestos de bajo peso molecular y en neutralizar el álcali residual. Los resultados de este trabajo corroboran los obtenidos por **Monzie-Guillemet y col. (1964)**.

Por lo tanto, los métodos de recuperación de lignina de precipitación con ácido y ultrafiltración presentan a la vez las ventajas e inconvenientes que se citan a continuación. La precipitación con ácido consigue recuperar una parte considerable de la lignina, en un precipitado muy rico en este componente de la lejía negra. Sin embargo, los elevados rendimientos aportados por algunos autores (**Alen y col., 1979; Alen y col., 1986; Uloth y Wearing, 1989**), no siempre se han podido reproducir (**Rojas y Salager, 1994; Caperos y Villar, 1990**). El método supone un gasto de ácido que, según los resultados de **Monzie-Guillemet y col. (1964)** y **Hill y Fricke (1984)**, se emplea en su mayor parte en protonar productos de bajo peso molecular. En este punto hay que destacar la posibilidad de utilizar corrientes residuales como gases de chimenea y ácido sulfúrico de la generación de Cl_2O para el blanqueo de pasta kraft, aunque haciendo notar la merma en rendimiento que supone la precipitación con gases de chimenea respecto al CO_2 puro y la necesidad

de disponer de instalaciones de generación de Cl_2O en la fábrica. La mala filtrabilidad del precipitado es otro inconveniente de este proceso, que hace necesario calentar a 80°C para facilitar la separación. Otra posible solución a este problema la aportó **Whalen (1975)**, pero en este caso es necesario añadir cantidades elevadas de un disolvente inmiscible con el agua.

La ultrafiltración tiene como ventaja más evidente, frente a la precipitación con ácido, la no utilización de reactivos. Sin embargo, hace necesario disponer de una tecnología más costosa. Dado que la separación se hace principalmente por tamaños de partícula, la ultrafiltración es menos selectiva que la acidificación para separar la lignina del resto de componentes, lo que en el caso de lignina kraft (muy despolimerizada por las condiciones de la cocción) puede no ser eficaz al poder aparecer junto a ella sustancias de bajo peso molecular.

Precipitación con compuestos orgánicos

La precipitación por adición a la lejía de disolventes orgánicos miscibles con agua ha sido poco estudiada. Entre los disolventes de estas características la literatura recoge el empleo de alcoholes en esta aplicación, utilizados para precipitar la fracción de hidratos de carbono de lejías residuales procedentes de la cocción de bagazo por el proceso a la sosa (**Venter y Van der Klashorst, 1989; Jain y col., 1990**).

En una etapa previa del presente trabajo (**Caperos y Villar, 1990**), se fraccionaron lejías negras kraft de eucalipto con etanol, que actúa como precipitante de la fracción de hidratos de carbono de la lejía. Se varió, dentro de un amplio intervalo (0,2 - 12), la relación etanol/lejía, y se encontró el máximo de recuperación de pentosanos (40 %) para una relación 1/1. El precipitado obtenido en estas condiciones tiene en su composición un 22 % de lignina.

Posteriormente, Villar y col. (1993a), compararon los efectos precipitantes de tres alcoholes (metanol, etanol e isopropanol) a distintas relaciones alcohol/lejjá negra. Etanol e isopropanol muestran un comportamiento similar, mientras que el metanol ofrece los menores rendimientos en la precipitación. Sin embargo, con pequeñas cantidades de alcohol, la cantidad de sólidos precipitados es siempre baja (<20 % para una relación etanol/lejjá negra de 1), y se precisan cantidades elevadas para que el rendimiento en sólidos sea importante (una relación de 10 precipita el 60 % de sólidos). Este hecho limita su aplicación, que haría necesario destilar grandes volúmenes de alcohol del filtrado para reutilizarlo posteriormente en nuevas precipitaciones.

A la vista de los pobres resultados que se lograron en la precipitación con disolventes, se hizo un intento de aumentar la cantidad de sólidos precipitados mediante la adición de cationes. Su aplicación en la depuración de aguas residuales es un hecho bien conocido; movidos por ello, se trasladó su aplicación a la precipitación de la lignina kraft y se evaluaron las capacidades del Ca^{2+} (Caperos y col., 1992; Moral y col., 1993, Villar y col., 1993a) y del Al^{3+} (Villar y col., 1993b) como precipitantes. Para provocar la precipitación simultánea de los hidratos de carbono y la lignina kraft las sales de calcio y aluminio se disolvieron en metanol. El resultado más significativo de estas precipitaciones es la recuperación de la casi totalidad de la lignina que va acompañado de una espectacular reducción del color en el filtrado. Otro hecho destacable, frente a otros métodos de recuperación de lignina, es la facilidad con que la muestra se separa por filtración a temperatura ambiente, con lo que se evita la filtración a más altas temperaturas, lo que puede suponer pérdidas del alcohol.

Mecanismo de la precipitación

Los fenómenos involucrados en la precipitación están relacionados con las fuerzas que actúan entre las moléculas de una disolución. Cuando las moléculas se encuentran suficientemente cerca actúan las fuerzas de van der Waals, éstas son fuerzas de atracción que ocasionarán la agregación de las moléculas y en última instancia la precipitación de los agregados. Sin embargo, cuando las moléculas están cargadas eléctricamente, las fuerzas de repulsión que se producen mantienen separadas las moléculas e impiden que actúen las fuerzas de Van der Waals, con lo que la disolución se mantiene estable.

En sistemas coloidales se han identificado los fenómenos que tienen lugar en la precipitación. Aunque las leñías negras no son consideradas como sistemas coloidales sino como disoluciones, el límite entre éstas y los coloides no está muy marcado y ambos sistemas poseen características comunes, como no ser visibles al microscopio o no sedimentar bajo la acción de la gravedad. Además, en el caso de las disoluciones de polímeros, las diferencias son aún menores, con tamaños de las moléculas similares al de las partículas coloidales. Por lo tanto, el estudio de la precipitación en sistemas coloidales se puede aplicar a las disoluciones de lignina (como las leñías negras), de las que por su naturaleza, cabe esperar un comportamiento semejante.

Cuando el medio de dispersión es el agua, los sistemas coloidales se pueden dividir en sistemas hidrófobos e hidrófilos, dependiendo de si las partículas presentan repulsión o afinidad por el agua. En ambos casos, la carga de las partículas se debe a que éstas se rodean de iones (de igual signo) y crean, en consecuencia, un exceso de iones de signo contrario ("contraiones") en el medio de dispersión. Estos contraiones tienden a rodear a la partícula para dar lugar a un sistema eléctricamente neutro; el conjunto de los iones unidos directamente a la

partícula más los contraiones que rodean a éstos, constituye lo que se llama la "doble capa eléctrica". La diferencia de potencial a través de esta capa se conoce como "potencial electrocinético" o como "potencial Z"; experiencias de electroforesis han mostrado que tiene un valor de 0,05 V para muchas dispersiones acuosas.

Se cree además que la doble capa eléctrica está constituida por una primera capa fija (unida a la partícula y formada por los iones causantes de la carga y por algunos contraiones) y por una capa difusa (formada por contraiones que gozan de gran movilidad). En los coloides hidrófilos, la doble capa eléctrica está rodeada por una esfera de moléculas del disolvente que aporta estabilidad al coloide.

Aunque los electrolitos en pequeñas cantidades parecen tener un efecto estabilizante sobre los coloides hidrófobos, en mayores concentraciones se ocasiona la precipitación. Estudios de electroforesis han mostrado que la adición de electrolitos ocasiona una reducción del potencial Z hasta 0,03-0,02 V y que, para cada sistema coloidal, es independiente del electrolito añadido. Cuando el potencial disminuye, la repulsión entre las partículas también se reduce y se aproximan lo suficiente para que actúen las fuerzas de atracción de van der Waals. En coloides hidrófilos, se observa que al alcanzarse el punto isoeléctrico (cuando las partículas tienen una carga neta de cero), se mantiene la estabilidad del coloide, ello es debido a que la esfera de moléculas de disolvente que rodean a la partícula impide que se aproximen entre sí y comience la precipitación. Además, en el caso de coloides hidrófilos, se ha observado que la adición de disolventes como alcoholes o acetona en cantidades apreciables provocan, en determinados casos, la precipitación del coloide. El disolvente añadido, elimina la esfera de solvatación creada por las moléculas del agua, y el coloide pasa a comportarse como un coloide hidrófobo, por lo que su precipitación depende ahora únicamente de la compensación de las cargas. Así por ejemplo, la adición de alcohol o acetona a coloides hidrófilos en su punto isoeléctrico provoca su precipitación.

La reducción del potencial Z se debe, probablemente, a la entrada de iones con carga opuesta a la del coloide, en la parte fija de la doble capa. El resultado es la disminución de la carga neta de la partícula y del espesor de la doble capa fija. En ambos casos se produce una disminución del potencial Z.

! Este mecanismo explica el hecho observado de que los iones con carga elevada tienen un intenso efecto precipitante. Iones con carga elevada son más efectivos para neutralizar la carga del coloide y su mayor carga, produce una atracción más intensa que hace disminuir el espesor de la doble capa.

Propuesta para la recuperación de la lignina

El procedimiento de separación que se propone tiene como mayor ventaja la posibilidad de retirar de las lejías negras la mayoría de los compuestos disueltos, y dejar el líquido resultante en buenas condiciones para su vertido (será necesario un tratamiento) o reutilización posterior. Al llegar a este punto hay que considerar algunas de las posibilidades que puede suponer este tratamiento:

- a) *Aprovechamiento del precipitado obtenido para su transformación en productos útiles.*
- b) *Combustión del precipitado para recuperar energía y reactivos. Aplicable a efluentes que necesitan concentrarse por evaporación para su incineración (aguas de lavado de pastas).*
- c) *Indirectamente, se podría aumentar la producción de pastas, o incrementar la deslignificación y ahorrar costes de blanqueo, si existieran limitaciones impuestas por la capacidad de la caldera de recuperación.*

Una vez separado el precipitado, el disolvente empleado en la precipitación puede recuperarse fácilmente del filtrado por destilación, y reutilizarse en nuevas precipitaciones. También es posible recuperar el catión precipitante, aunque el procedimiento dependerá del destino que vaya a darse al precipitado (por ejemplo, la incineración del precipitado permitiría recuperarlo de las cenizas).

La recuperación de la lignina por este procedimiento presenta el inconveniente de obtener un precipitado con elevado contenido en cenizas y en otros compuestos orgánicos, que, si el destino final lo justifica, puede hacer necesaria una etapa de purificación.

2.1.- EXPERIMENTAL

2.1.1.- Procedimiento Experimental

En la fase experimental se emplearon lejías negras industriales del proceso al sulfato y otras obtenidas en digestores de laboratorio de 25 litros de capacidad por el mismo proceso, todas ellas a partir de madera de eucalipto. En la Tabla 6 se muestran las características de las lejías negras ensayadas, que se han numerado del 1 al 9.

La experimentación se ha dividido en tres fases, en las que se estudian, respectivamente, el efecto precipitante de disolventes miscibles con agua, el efecto de cationes polivalentes y el de las disoluciones de estos cationes en los disolventes elegidos.

En la primera fase, se han elegido como precipitantes los disolventes miscibles con agua: metanol, etanol, isopropanol (tres alcoholes de distinta naturaleza) y propanona. En el estudio de cada uno de ellos se emplearon relaciones disolvente/lejía que abarcan un amplio intervalo.

En la precipitación, la cantidad de sólido precipitado depende de la naturaleza del disolvente utilizado y de la cantidad añadida. Además, debido al gran número de compuestos presentes en las lejías negras, la composición del precipitado cambiará para diferentes cantidades del disolvente. Para establecer comparaciones, se ha realizado un ensayo de precipitación con una disolución de ácido sulfúrico, en el que se ha determinado el rendimiento y el consumo de ácido, en función del pH final.

Tabla 6. Caracterización de las leñas negras (LN) empleadas en la precipitación.

Clave	Procedencia	Composición
LN1	Planta piloto (Kappa = 29,1)	pH = 12,5 Densidad = 1,06 Sólidos Totales = 131,4 g/l Inorgánicos = 48,9 g/l Lignina = 82,5 g/l Pentosanos = 10,21 g/l
LN2	Industrial salida del tercer efecto de evaporadores	Densidad = 1,147 Sólidos Totales = 296 g/l
LN3	Planta piloto	Densidad = 1,08 Sólidos Totales = 171,4 g/l Lignina = 54,73 g/l Azufre = 1,56 g/l
LN4	Planta piloto	pH = 12 Densidad = 1,09 Sólidos Totales = 161,9 g/l Cenizas = 65,89 g/l
LN5	Industrial	pH = 12,56 Densidad = 1,10 Sólidos Totales = 199,34 g/l Inorgánicos = 98,70 g/l Lignina = 50,59 g/l Pentosanos = 4,90 g/l
LN6	Planta piloto	pH = 12 Densidad = 1,06 Sólidos Totales = 146 g/l Inorgánicos = 62,4 g/l Lignina = 64 g/l
LN7	Industrial	pH = 13,4 Densidad = 1,08 Sólidos Totales = 167,2 g/l Inorgánicos = 82,2 g/l Lignina = 78,3 g/l
LN8	Planta piloto (Kappa = 25,4)	Densidad = 1,06 Sólidos Totales = 125,4 g/l Pentosanos = 8,5 g/l Azufre = 4,4 g/l
LN9	Planta piloto	Densidad = 1,064 Sólidos Totales = 138,5 g/l Pentosanos = 9,4 g/l Azufre = 2,8 g/l

La segunda fase consta de una serie de ensayos en los que se precipita la lejía negra con sales de cationes metálicos polivalentes (Ca^{2+} y Al^{3+}). La sal se añade directamente a la lejía, agitando continuamente hasta su completa disolución. Se quiere evitar así la dilución de la lejía, que se produciría si se añade la sal en disolución, y que puede suponer un descenso en la cantidad precipitada y más volumen de filtrado en el caso que necesite tratamiento.

En la tercera fase se precipita con una disolución de un catión polivalente en los disolventes seleccionados, buscando retirar de la disolución la mayor parte de los compuestos disueltos en las lejías negras, por el efecto conjunto de los disolventes (precipitantes de hidratos de carbono) y del catión (precipitante de la lignina). Para cada disolución, se ensayarán distintas concentraciones del catión precipitante, y en cada caso particular, se modificará la relación disolución/lejía negra para medir los efectos de estas variables sobre el rendimiento de la precipitación, y la composición del precipitado. Finalmente, una vez que se haya determinado la cantidad óptima de catión precipitante, se medirá la velocidad de filtración a distintas relaciones disolvente/lejía negra, para determinar esta influencia sobre la filtrabilidad y sobre el porcentaje de filtrado recogido.

Procedimiento

La precipitación de las lejías negras se hizo en vasos de precipitado, donde en primer lugar se añade el alcohol, sobre él se vierten 100 ml de lejía negra, se agita la mezcla hasta homogeneizarla y se deja reposar durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, el precipitado se separa por filtración y se lava con pequeñas cantidades de alcohol. El precipitado se deja secar y se almacena, junto con el filtrado, para su análisis.

El ensayo de precipitación con una disolución de ácido sulfúrico permite contrastar la eficacia de los métodos propuestos con la precipitación con ácidos. En un matraz redondo de tres bocas se introducen 200 ml de la lejía negra 1 y un agitador magnético. En una de las bocas se adapta una bureta para la adición ácido sulfúrico 4N, en la segunda boca se instala un termómetro, que se sumerge en la lejía, y de la tercera boca parte una conducción de vidrio que acaba en dos frascos lavadores puestos en serie. Los frascos lavadores contienen una solución de acetato de cadmio 4N, y el segundo está conectado a una trompa de agua. Mediante este dispositivo, el azufre que se desprende durante la acidificación (bajo forma de sulfuros gaseosos) se recoge en los frascos lavadores en forma de un precipitado de CdS, que se filtra, se seca en estufa a 100-105 °C y se pesa. La adición de ácido se hace lentamente y con agitación y, una vez terminada, se registra el pH y el incremento de temperatura, se deja enfriar a la temperatura ambiente y se filtra a vacío para separar el precipitado. Los sólidos se secan en estufa a 100-105 °C y se pesan.

La precipitación con sales de cationes polivalentes (en ausencia de disolventes) se realiza de manera similar, pero sustituyendo el alcohol por la sal elegida. La mezcla de la lejía negra (100 ml) y la sal se hace en vasos de precipitado de 250 ml, se agita hasta la completa disolución de la sal y para homogeneizar la mezcla. Después de dejar reposar durante 1 hora, se separa el precipitado por filtración. El precipitado se deja secar y se almacena, junto con el filtrado, para su análisis.

Cuando se emplearon cationes en la precipitación de las lejías negras el procedimiento seguido fué similar. En este caso, se pesa la correspondiente cantidad de la sal anhidra y se añade a un vaso de precipitado de 250 ml. Se añade la cantidad correspondiente de alcohol y se agita la mezcla hasta su disolución. A continuación, se añaden 100 ml de lejía negra y se agita la mezcla que resulta para

homogeneizarla. En algunos casos en que no se ha logrado la completa disolución de la sal en el alcohol, la agitación se ha mantenido hasta que toda la sal se disuelve en la mezcla alcohol-lejía negra (lo que se puede apreciar visualmente). En estos casos, la disolución de la sal, incompleta en alcohol, se ve favorecida por la adición del agua contenida en la lejía negra. Una vez que se ha disuelto completamente la sal, la mezcla se deja reposar durante 1 hora. Después, se separa por filtración, el precipitado se deja secar y se almacena, junto con el filtrado, para su análisis.

En los ensayos destinados a medir la filtrabilidad del precipitado se procede de la misma manera. La cantidad de sal que se haya considerado óptima mediante los ensayos anteriores, se mezcla con distintos volúmenes de disolvente (de 10 a 150 ml) y se le añaden 100 ml de lejía negra. La mezcla se agita para homogeneizarla y se deja reposar durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, la mezcla se vuelve a homogeneizar y se separa por filtración a vacío. El vacío se ha aplicado con un trompa de agua y se ha medido mediante un vacuómetro insertado en la instalación. En todos los experimentos se ha mantenido el vacío en el valor de 60 cm de Hg. El volumen de filtrado se recoge en una probeta graduada de 250 ml que permite la lectura directa del volumen obtenido. Se anotan los volúmenes de filtrado a distintos tiempos, que varían desde tiempo cero (instante en que se aplica el vacío), hasta el momento en que el vacío aplicado se rompe por la desaparición de la fase líquida del embudo de filtración y el agrietamiento de la torta que forma el precipitado.

2.1.2.- Métodos de análisis

Los precipitados obtenidos en los ensayos descritos anteriormente se han caracterizado realizando las siguientes determinaciones:

- Porcentaje de sólidos precipitados (gravimetría).

- Humedad (gravimetría)
- Contenido en Lignina (espectroscopía UV a 280 nm).
- Contenido en grupos metoxilo (reacción con HI y cromatografía gaseosa).
- Cenizas (calcinación).
- Contenido en sodio (absorción atómica).
- Contenido en calcio (absorción atómica).

El filtrado que resulta se destila para recuperar el disolvente. El destilado se empleará en próximas precipitaciones, mientras que la fase acuosa restante se caracteriza, para lo que se realizaron las siguientes medidas:

- pH.
- Color.
- DQO.
- COT
- Contenido en sodio (absorción atómica).

Porcentaje de sólidos. El rendimiento de la precipitación se expresa como el porcentaje en peso de los sólidos recuperados sobre los sólidos iniciales. En las precipitaciones con disolventes, los sólidos iniciales coinciden con el contenido en sólidos de la lejía negra, en las precipitaciones con sales, los sólidos iniciales son la suma de los sólidos de la lejía negra más las sales añadidas para la precipitación.

Los sólidos recuperados (ST) en el precipitado se calculan por pesada del precipitado secado en las condiciones ambientales del laboratorio y corregido con el valor de la humedad.

Humedad. Se expresa como el porcentaje de humedad sobre el peso del precipitado húmedo. Por comodidad, se utiliza con frecuencia el valor de sequedad, que se relaciona con la humedad en la forma: $\% \text{ humedad} + \% \text{ sequedad} = 100$. La humedad se mide por diferencia de pesada entre el precipitado húmedo (en las

condiciones del laboratorio) y el precipitado secado en estufa a temperatura de 100-110 °C durante 24 horas.

Contenido en lignina. El contenido en lignina (LIG) se ha expresado como el porcentaje en peso de lignina sobre el sólido total seco.

La medida de lignina en madera y pastas se hace por la determinación del residuo insoluble en H₂SO₄ al 72 %. Sin embargo, este método pierde exactitud cuando se aplica a lignina de especies frondosas, donde la cantidad de lignina soluble en ácido no puede ser ignorada, y por los mismos motivos, en leñías negras kraft (con lignina altamente degradada y, por lo tanto, más fácilmente soluble). La determinación del contenido en lignina que se hace en este último caso, se fundamenta en un máximo de absorbancia que presenta la lignina a 280 nm, dentro de la franja del espectro correspondiente al UV (van Zyl, 1978; Trinh, 1988; Alen y Hartus, 1988). Aunque en la bibliografía también se recoge el empleo de la longitud de onda de 205 nm (Bland y Menshun, 1971; Maekawa y col., 1989; Kaar y Brink, 1991), se ha preferido trabajar a 280 nm por la mayor estabilidad que se consigue en la medida. En el espectrofotómetro utilizado (Beckman modelo ACTA CIII), el máximo de absorbancia a 205 nm no pudo observarse, y las medidas de absorbancia a esa longitud de onda fueron difíciles de realizar por las perturbaciones que se produjeron. Este inconveniente también se ha citado en el trabajo de Trinh (1988), que además destaca a favor del empleo de 280 nm, el mayor rango de concentraciones en el que la relación absorbancia-concentración es lineal. Sin embargo, es necesario considerar que al emplear la longitud de 280 nm para determinar lignina, se puede incluir en el valor de la absorbancia el correspondiente a productos de degradación de los hidratos de carbono.

Por lo tanto, la determinación del contenido en lignina se ha hecho por medida de la absorbancia a 280 nm del precipitado disuelto en NaOH 0,32 %. El

procedimiento seguido ha consistido en disolver una muestra del precipitado (entre 30 y 70 mg según el contenido en lignina que se espere) en 250 ml de una disolución que contiene 10 ml de NaOH 8 % (2N) en agua destilada. Filtrar sobre papel de filtro para eliminar las impurezas insolubles, medir la absorbancia a 280 nm y transformar el resultado en valores de concentración mediante la ecuación de calibrado. El valor de absorbancia medido estuvo siempre en el intervalo 0,3 - 1,5 en que se hizo el calibrado. De no ser así, las concentraciones del precipitado se ajustaron hasta hacer encajar la absorbancia en el intervalo de medida.

El calibrado del método hace necesario, en primer lugar, disponer de un patrón de lignina. Los tipos de lignina que se obtienen por los distintos métodos de aislamiento (mencionados con anterioridad en el apartado 1.3.1.), presentan en muchos casos diferencias significativas entre sí, tanto en su composición química como en su distribución de pesos moleculares. De estas diferencias, cabe esperar comportamientos distintos, que hacen difícil la elección de un preparado de lignina como patrón para todos ellos. En consecuencia, al no existir ese patrón es necesario disponer de un método de aislamiento y purificación de la lignina kraft de las leñías negras. En este caso, el procedimiento seguido consiste en etapas sucesivas de precipitación y redisolución de la lignina, según la siguiente secuencia:

- 1.- Tomar 100 ml de LN7 y añadir con agitación H_2SO_4 1N hasta pH 2,00.
- 2.- Filtrar sobre filtro Whatman 6 F/A y lavar el con 50 ml de H_2SO_4 0,01N.
- 3.- Redisolver el precipitado en 100 ml de NaOH 0,1N, y filtrar las impurezas sobre filtro Whatman 52.
- 4.- Precipitar con H_2SO_4 1N hasta pH 2,00.
- 5.- Filtrar y lavar con 5 fracciones de 25 ml de H_2SO_4 0,01N, lavar a continuación con 2 fracciones de 25 ml de agua destilada.
- 6.- Congelar el precipitado y liofilizarlo para obtener así la sustancia patrón.

Las disoluciones patrón se preparan disolviendo la lignina obtenida en NaOH 0,32 %. Las concentraciones de lignina en las disoluciones fueron de 20,0 - 32,4 - 48,6 - 64,8 y 79,6 ppm. Con las disoluciones preparadas se hace un calibrado a 280 nm. Los valores de absorbancia obtenidos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Calibrado de lignina a 280 nm.

LIGNINA (ppm)	Absorbancia
20,0	0,38
32,4	0,61
48,6	0,93
64,8	1,21
79,6	1,50

El ajuste por regresión lineal de los datos obtenidos da como resultado la siguiente ecuación:

$$LIG \text{ (ppm)} = -0,34 + 53,37 \cdot A \quad (r^2=0,9996) \quad [6]$$

donde LIG la concentración de lignina y A es la absorbancia.

Contenido en grupos metoxilo. Se expresa como el porcentaje en peso de grupos -OCH₃ sobre el sólido total seco.

El contenido en grupos metoxilo es una medida indirecta del contenido en lignina, al constituir estos grupos parte de las unidades estructurales de la lignina. Sin embargo, el distinto contenido en grupos metoxilo de cada una de las unidades estructurales de la lignina kraft objeto de estudio (guayacilo y siringilo), impide establecer una correlación entre el contenido en grupos metoxilo y el contenido en lignina.

La determinación de grupos metoxilo es una ligera variación del procedimiento propuesto por Girardín y Metche (1983) y consiste en la reacción de la muestra (aproximadamente 0,1 g secos) con HI (2 ml), a 170 °C y durante 30 minutos. En estas condiciones, los grupos metoxilo se desprenden de la molécula de lignina y dan lugar a CH₃I (ecuación [7]), los productos de reacción se extraen con benceno (5 ml) y se inyectan a un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama. Las condiciones del análisis cromatográfico fueron:

Columna: Carbowax

Temperatura: 92 °C

Temperatura del inyector: 120 °C

Temperatura del detector: 130 °C

Caudal de gas portador (N₂): 120 ml/min.

Detector: Ionización de llama



El calibrado del método se hizo empleando vainillina (contenido en grupos metoxilo: 20,4 %) y aldehído siríngico (contenido en grupos metoxilo 34,1 %) como patrones, y registrando las áreas del pico de CH₃I a distintas concentraciones de la sustancia patrón. El resultado del ajuste por mínimos cuadrados a la ecuación de una recta es:

$$M_{tox} \text{ (mg en muestra)} = 0,503 + A_p \text{ (miles)} * 0,00164 \quad [8]$$

donde M_{tox} es el contenido en grupos metoxilo y A_p el área del pico de CH₃I.

Contenido en cenizas. El contenido en cenizas (CEN) se expresa como el porcentaje en peso del residuo de calcinación a 600 °C sobre la muestra seca.

En un crisol de porcelana se pesan 100 mg de muestra, se introduce en una mufla y se mantiene 6 horas a 600 °C. Una vez fría, la muestra calcinada se seca en estufa a 100-105 °C, y se pesa.

Contenido en sodio y calcio. El contenido en Na y en Ca (cuando este último se ha empleado como precipitante) se expresa como el porcentaje en peso de metal sobre el sólido total seco.

Se calcina la muestra en la forma descrita anteriormente para determinar el contenido en cenizas. Una vez fría, la muestra calcinada se disuelve en 15 ml de una disolución de HCl (5 ml de HCl al 35 % más 10 ml de agua destilada), la disolución clorhídrica se lleva a un matraz aforado de 250 ml, se lava el crisol con porciones de agua destilada que se añaden al matraz, se añade agua destilada hasta enrasar a 250 ml. En la disolución que resulta se mide el Na y el Ca por absorción atómica.

Color. La medida del color en los filtrados libres de alcohol se ha realizado mediante un colorímetro "Vitatron" (modelo MPS type 940330), calibrado con disoluciones patrón de K_2PtCl_6 . Las medidas se han realizado con lámpara de tungsteno y filtro de 470 nm.

Demanda química de oxígeno (DQO). La determinación de la demanda química de oxígeno se realiza mediante oxidación de la muestra (filtrado libre de alcohol) con dicromato potásico, de acuerdo a la norma D1252-88 ASTM.

En un reactor se introducen 2 ml de la muestra a los que se le añaden 2 ml de la disolución del oxidante y 1,5 ml de la disolución del catalizador. El reactor se cierra y se calienta a 150 °C durante dos horas. Transcurrido este tiempo, el exceso de dicromato se valora con una disolución de sal de Mohr 0,0125 N. Se

repite la valoración de la muestra problema, empleando ahora un "blanco" de agua destilada. Se calcula la DQO mediante la expresión:

$$DQO = \frac{V_b - V_m}{V' \cdot V_f} \cdot 2000 \quad [9]$$

Donde:

V_b son los ml de la sal de Mohr gastado en la valoración del "blanco".

V_m son los ml de la sal de Mohr gastado en la valoración del la muestra.

V' son los ml de muestra.

V_f son los ml de una disolución 0,025 N de dicromato potásico, gastados en la valoración de la disolución de la sal de Mohr.

La disolución del oxidante se ha preparado disolviendo 9,8 g de $K_2Cr_2O_7$ en 0,5 l de H_2SO_4 concentrado. La disolución del catalizador se ha preparado disolviendo 12 g de $HgSO_4$ y 13,3 g de Ag_2SO_4 en 0,5 l de H_2SO_4 concentrado.

Carbono orgánico total. Los filtrados libres de alcohol se liofilizan para obtener los sólidos disueltos, en éstos se ha determinado el contenido en carbono mediante un analizador CHN marca "LECO" modelo: CHN-600.

Repetitividad y error de los análisis. La repetitividad de los resultados se ha verificado analizando varias veces algunas muestras, en las que se determina nuevamente el contenido en lignina, los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 8.

En una medida, se define el error absoluto como la diferencia entre el valor medido y el valor real; como este último no se conoce, se toma en su lugar el valor medio de una serie de determinaciones. En una serie de medidas, el error cometido será el mayor de los errores de la serie, es decir la diferencia (en valor absoluto)

entre el valor más alejado de la media y el valor de ésta. Esta magnitud, que varía con la precisión del dispositivo de medida y con la magnitud que se desea medir, carece de significado por sí sola, por lo que se utiliza el error relativo, expresado como el cociente entre el error absoluto y la media aritmética de las medidas, frecuentemente expresado en tanto por ciento.

Tabla 8. Repetitividad de los ensayos de precipitación.

muestra: LN1 precipitante: etanol relación ETA/LN1: 1 nº repeticiones 4	muestra: LN5 precipitante: metanol relación MET/LN5: 4 nº repeticiones 4
precipitado valor medio = 28,03 g/l _{LN} error = 1,14 g/l _{LN} error relativo = 4,07 %	precipitado valor medio = 32,14 g/l _{LN} error = 2,20 g/l _{LN} error relativo = 6,86 %
lignina en precipitado valor medio = 6,175 g/l _{LN} error = 0,255 g/l _{LN} error relativo = 4,13 %	lignina en precipitado valor medio = 6,15 g/l _{LN} error = 0,40 g/l _{LN} error relativo = 6,5 %

2.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.2.1.- Precipitación con compuestos orgánicos

Como se ha indicado anteriormente, se han utilizado diversos compuestos orgánicos como agentes precipitantes; principalmente alcoholes: metanol, etanol e isopropanol, y acetona. Las Tablas 9 a 12 recogen los datos obtenidos en la precipitación con etanol, metanol, isopropanol y acetona, respectivamente. En la Tabla 13, se muestran los datos de la precipitación con ácido sulfúrico, elegida como referencia por ser el procedimiento de precipitación de lignina más selectivo que se conoce.

En los casos en que se consigue mayor rendimiento en la precipitación -por tanto, donde se puede producir la precipitación total de alguno de los componentes de las leñas negras- se analizaron algunos de los precipitados obtenidos, para conocer la selectividad de la precipitación respecto a los dos componentes principales de las leñas, los derivados de la lignina y de los hidratos de carbono. Las Tablas 9 y 10 muestran los porcentajes de lignina y pentosanos en los respectivos precipitados (etanol y metanol), así como las cantidades totales extraídas de la leña.

Como puede apreciarse, las cantidades precipitadas suponen solo una pequeña fracción de los sólidos totales de la leña negra. Entre los disolventes ensayados el etanol presenta la mayor eficacia como precipitante, mientras que el resto de ellos muestra comportamientos similares. Aunque en algunas condiciones se logran rendimientos considerables, es necesario recurrir a cantidades de disolvente elevadas, que suponen costes elevados para recuperar el disolvente.

El análisis de los precipitados ha mostrado que, por este procedimiento de precipitación, es posible retirar los pentosanos de las leñas negras sin recurrir a cantidades elevadas de disolvente; por ejemplo, relaciones etanol/LN de 0,8 y 2

recuperan respectivamente el 77 % y el 96 % de los pentosanos de la lejía negra; la precipitación con metanol obtiene rendimientos algo menores. La separación de la lignina que se consigue es, sin embargo, muy inferior. En el caso más favorable se llega tan solo a recuperar un 37 % de la lignina inicial.

La precipitación con ácido sulfúrico a diferentes pH consigue recuperar tan solo un 40 % de los sólidos iniciales, un valor muy inferior al que aportan otros autores (Alen y col., 1979; Alen y col., 1986; Uloth y Wearing, 1989). Los sólidos precipitados aumentan continuamente cuando el pH baja de 11 a 4,5. A partir de este valor, la cantidad precipitada varía muy poco con el pH.

Tabla 9. Precipitación de la LN1 con etanol. Efecto del volumen de etanol.

ETA/LN (v/v)	ST (g/l _{LN})	LIG (g/l _{LN})	PEN (g/l _{LN})	Composición del precipitado	
				LIG (%)	PEN (%)
0,2	5,16	-	1,56	-	23,23
0,4	12,58	-	3,39	-	26,95
0,6	19,54	-	5,99	-	30,66
0,8	26,92	-	7,94	-	29,49
1	29,17	6,43	11,72	22,03	40,17
2	43,18	11,14	9,79	25,85	23,24
4	57,17	19,50	10,58	32,23	18,51
8	76,78	26,90	8,46	35,03	11,02
10	77,58	27,28	9,15	35,17	11,79
12	85,94	30,29	10,37	35,34	12,07

Tabla 10. Precipitación de la LN5 con Metanol. Efecto del volumen de metanol.

MET/LN (v/v)	ST (g/l _{LN})	LIG (g/l _{LN})	PEN (g/l _{LN})	Composición del precipitado	
				LIG (%)	PEN (%)
0,5	8,60	1,83	1,42	21,25	16,52
1	12,76	1,46	2,76	11,43	21,60
2	20,45	2,55	3,51	12,47	17,17
4	36,55	6,55	3,83	17,93	10,47
6	37,97	4,69	3,93	12,34	10,36
8	36,31	4,63	4,36	12,74	12,00
10	27,84	3,10	0,87	11,15	3,13

Tabla 11. Precipitación de la LN7 con isopropanol. Efecto del volumen de isopropanol.

ISP/LN (v/v)	ST (g/l _{LN})
0,1	1,54
0,25	1,80
0,5	3,65
1	4,09
1,5	5,92

Tabla 12. Precipitación de la LN5 con acetona. Efecto del volumen de acetona.

ACT/LN (v/v)	ST (g/l _{LN})
0,5	10,0
1	16,2
2	18,0
4	16,7

Tabla 13. Precipitación de la LN1 con ácido sulfúrico 4N. Efecto del pH final.

Volumen de ácido	pH	ST (g/l _{LN})	ST (%)	Azufre (g/l _{LN})
3	10,91	1,13	0,86	-
6	10,64	1,31	1,00	-
8	10,36	1,50	1,14	-
10	9,96	8,59	6,54	-
11	9,86	1,34	1,02	-
14	9,25	5,05	3,82	-
15	8,20	12,90	9,82	0,06
20	6,67	22,38	17,03	0,28
25	5,53	43,61	33,19	0,50
30	4,62	49,50	37,67	0,44
35	3,96	49,48	37,66	0,51
40	2,80	50,30	38,28	0,47
50	1,78	52,78	40,17	0,36
60	1,33	48,18	36,37	0,37

2.2.2.- Adición de sales

A la vista de los pobres rendimientos que se alcanzan en la precipitación de lejías negras kraft con disolventes, y que, en el mejor de los casos, hace preciso utilizar grandes volúmenes de alcohol, se creyó conveniente comprobar el efecto que presentan algunos cationes polivalentes en la precipitación de las lejías negras kraft, prestando especial atención al rendimiento en lignina.

La Tabla 14, recoge los resultados de la precipitación con sales de Ca^{2+} y Al^{3+} . Al valorar los resultados, es necesario hacer algunas consideraciones. Si la precipitación tiene lugar por compensación de cargas, el aluminio debe presentar mayor actividad que el calcio a iguales concentraciones molares. El catión Al^{3+}

tiene además una acidez muy superior al catión Ca^{2+} , puesta de manifiesto en el pH de los filtrados (pH 3,5 para el filtrado de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y pH 10,7 para el filtrado de CaCl_2). Este hecho favorece la precipitación de la lignina, que se producirá por la transformación de los grupos fenolato y carboxilato en su forma protonada, estas nuevas formas de la molécula son muy poco solubles en el medio acuoso, con lo que la lignina se recupera en el precipitado.

Dado que el precipitado obtenido incluye cantidades considerables de la sal añadida, no es posible referir el rendimiento de la precipitación a los sólidos totales disueltos en la lejía. Se ha seguido pues el criterio de expresarlo como el porcentaje sobre el total de sólidos del sistema (sólidos totales de la lejía + sal añadida para precipitar), como se indica en la ecuación [10].

$$ST (\%) = \frac{ST (g) \cdot 100}{\text{Sólidos en la LN} + \text{CaCl}_2} \quad [10]$$

Esta forma de presentar el rendimiento plantea el inconveniente de no diferenciar entre los sólidos de la lejía y los añadidos para precipitar, por lo que los resultados se han complementado con los datos de la lignina precipitada y del contenido en cenizas del precipitado, para reflejar con mayor exactitud la eficacia de la precipitación.

La tercera fase comprende las precipitaciones de las lejías con mezclas alcohol-calcio. Los resultados de las etapas previas han servido para eliminar como precipitantes la acetona y las sales de aluminio. En el primer caso, las mezclas acetona-lejía negra (en todo el intervalo de concentraciones estudiado) son difíciles de filtrar y dan lugar a un filtrado en el que se observan dos fases difíciles de separar y de manejar. El empleo de sales de aluminio, aunque consigue recuperaciones similares a las obtenidas con calcio, aporta más cantidad de materia inorgánica al medio, son menos solubles en agua y alcohol que las sales cálcicas y dan lugar a un filtrado fuertemente ácido (impediría un posible aprovechamiento del álcali

residual de la leñía negra y hace necesario un tratamiento posterior).

La precipitación de leñías negras en esta fase se ha limitado por tanto al empleo de mezclas alcohol-calcio. La experimentación comprende el empleo de los tres alcoholes ya utilizados en la primera fase (metanol, etanol e isopropanol) y la adición de Ca^{2+} en forma de CaCl_2 . Las Tablas 15 a 17 recogen los resultados de los ensayos, en ellas figuran los sólidos totales precipitados (ST) expresados como gramos por 100 ml de leñía negra y el volumen del filtrado recogido (F). Como se ha mencionado anteriormente, el precipitado incluye parte de la sal precipitante, la eficacia de la precipitación debe ser expresada de manera que considere las cantidades de CaCl_2 adicionadas. Por ello, en las Tablas 15 a 17 se incluye una columna que expresa el rendimiento como porcentaje sobre el total de sólidos del sistema (ecuación [10]).

La composición de los precipitados se muestra en las Tablas 18 a 20, donde se recogen los contenidos en cenizas, lignina, grupos metoxilo, Ca y Na para cada sistema alcohol-calcio ensayado.

Tabla 14. Precipitación de leñas negras con cationes polivalentes.

Precipitante	Sal añadida g/l _{LN}	Catión añadido g/l _{LN}	Sólidos en LN g/l _{LN}	ST g/l _{LN}	ST (%)	LIG en precipitado g/l _{LN}
CaCl ₂	107,3	0,92	146 (LN6)	182,1	71,89	66,4
	210,6	1,81	146 (LN6)	251,6	70,56	52,3
	313,4	2,69	146 (LN6)	272,7	59,36	46,2
	422,2	3,36	146 (LN6)	309,0	54,38	37,5
Al ₂ (SO ₄) ₃	103,3	0,60	199 (LN5)	191,2	63,25	36,2
	100,0	0,58	199 (LN5)	221,3	74,01	54,1
AlCl ₃ ·6H ₂ O	140,3	0,58	167 (LN7)	145,8	47,44	-

Tabla 15. Precipitación de la LN7 con etanol-calcio.

Alc/LN	Cl ₂ Ca(g)	Ca (g)	ST(g)	ST (%)	F(ml)
0,10	1,01	0,35	4,93	27,81	64
0,25	1,00	0,34	6,47	36,58	-
0,50	0,99	0,34	3,82	21,61	113
1,00	1,01	0,35	3,78	21,36	166
1,50	0,99	0,34	4,96	28,03	224
0,10	2,98	1,03	13,05	66,29	48
0,25	3,02	1,04	12,17	61,71	66
0,50	2,98	1,03	10,70	54,36	90
1,00	2,99	1,03	10,66	54,15	160
1,50	3,02	1,04	11,27	57,13	152
0,10	3,98	1,37	14,85	71,83	28
0,25	4,01	1,38	14,64	70,68	50
0,50	4,00	1,38	13,30	64,24	80
1,00	4,03	1,39	12,23	59,01	110
1,50	3,98	1,37	13,16	63,63	150
0,10	5,03	1,73	15,79	72,68	30
0,25	5,03	1,73	15,11	69,54	44
0,50	5,03	1,73	14,28	65,70	-
1,00	5,05	1,74	13,54	62,24	112
1,50	5,02	1,73	13,29	61,21	156
0,10	10,54	3,36	21,08	77,38	29
0,25	10,44	3,59	21,64	79,73	31
0,50	10,36	3,57	20,16	74,52	58
1,00	10,18	3,50	16,83	62,60	114
1,50	10,98	3,78	15,44	55,77	188
0,10	20,55	7,07	26,65	71,55	39
0,25	20,55	7,07	26,37	70,80	-
0,50	20,91	7,20	24,32	64,67	64
1,00	20,59	7,09	18,86	50,57	143
1,50	20,80	7,16	19,48	51,95	172
0,10	30,98	10,66	31,11	65,24	45
0,25	30,60	10,53	34,54	73,10	47
0,50	31,14	10,72	29,85	62,39	58
1,00	31,28	10,76	21,77	45,37	149
1,50	30,98	10,66	22,45	47,08	182
0,10	41,78	14,38	30,10	51,46	67
0,25	40,49	13,93	38,93	68,07	-
0,50	40,69	14,00	36,65	63,86	71
1,00	41,69	14,35	25,09	42,97	153
1,50	40,40	13,90	26,85	47,02	182

Tabla 16. Precipitación de la LN7 con metanol-calcio.

Alc/LN	Cl ₂ Ca(g)	Ca (g)	ST(g)	ST (%)	F(ml)
0,10	1,01	0,35	3,36	18,98	-
0,25	0,99	0,34	6,14	34,71	68
0,50	1,03	0,35	4,98	28,07	100
1,00	1,02	0,35	3,55	20,05	128
1,50	1,00	0,34	3,65	20,63	220
0,10	3,03	1,04	11,92	60,41	50
0,25	3,04	1,05	12,37	62,65	53
0,50	3,00	1,03	11,97	60,78	77
1,00	3,04	1,05	10,91	55,26	126
1,50	3,01	1,04	10,92	55,41	-
0,10	3,99	1,37	13,64	65,92	38
0,25	4,00	1,38	15,29	73,86	48
0,50	4,00	1,38	13,72	66,28	60
1,00	4,02	1,38	13,45	64,93	97
1,50	4,00	1,38	12,86	62,11	130
0,10	4,99	1,72	16,04	73,94	36
0,25	5,03	1,73	15,82	72,80	43
0,50	4,98	1,71	13,82	63,74	94
1,00	4,97	1,71	13,62	62,84	120
1,50	5,03	1,73	14,13	65,03	150
0,10	10,56	3,63	19,99	79,45	26
0,25	10,14	3,49	17,11	63,75	-
0,50	10,64	3,66	18,62	73,78	47
1,00	10,24	3,52	17,77	65,97	187
1,50	10,54	3,63	14,10	56,09	231
0,10	21,05	7,24	29,27	82,10	25
0,25	20,79	7,15	25,64	68,38	46
0,50	21,57	7,42	25,20	69,67	62
1,00	20,05	6,90	19,10	51,97	106
1,50	21,53	7,41	20,06	55,53	129
0,10	31,49	10,84	40,45	87,76	24
0,25	30,72	10,57	26,40	55,68	70
0,50	31,38	10,80	32,43	70,54	53
1,00	30,29	10,42	20,76	44,17	117
1,50	31,56	10,86	23,62	51,17	138
0,10	42,08	14,48	37,92	66,90	35
0,25	42,22	14,53	35,32	59,95	-
0,50	43,59	15,00	47,42	81,49	-
1,00	40,06	13,79	22,94	40,41	128
1,50	42,43	14,60	29,46	51,66	136

Tabla 17. Precipitación de la LN7 con isopropanol-calcio.

Alc/LN	Cl ₂ Ca(g)	Ca (g)	ST(g)	ST (%)	F(ml)
0,10	1,00	0,34	1,97	11,14	110
0,25	1,05	0,36	2,37	13,35	116
0,50	1,07	0,37	3,38	19,03	136
1,00	1,05	0,36	2,31	13,03	171
1,50	1,01	0,35	2,35	13,26	236
0,10	3,03	1,04	12,30	62,35	55
0,25	2,99	1,03	10,81	54,89	74
0,50	3,01	1,04	10,78	54,69	108
1,00	3,01	1,04	11,22	56,92	160
1,50	3,00	1,03	13,45	68,25	195
0,10	3,99	1,37	14,18	68,54	35
0,25	4,02	1,38	13,51	65,19	53
0,50	3,99	1,37	12,55	60,65	90
1,00	3,98	1,37	11,90	57,56	150
1,50	4,01	1,38	13,18	63,62	198
0,10	5,37	1,85	16,48	74,67	28
0,25	5,47	1,88	15,73	70,97	41
0,50	5,37	1,85	15,63	70,81	55
1,00	5,37	1,85	14,21	64,38	114
1,50	5,35	1,84	13,93	63,19	190
0,10	10,75	3,70	20,90	76,12	28
0,25	10,67	3,67	18,80	68,70	36
0,50	10,68	3,68	18,88	68,94	64
1,00	10,68	3,68	17,78	64,92	116
1,50	10,71	3,69	16,37	59,71	165
0,10	21,44	7,38	19,17	50,26	82
0,25	21,46	7,39	20,11	52,71	83
0,50	21,43	7,38	22,01	57,71	69
1,00	21,40	7,36	20,60	54,06	125
1,50	21,43	7,38	24,84	65,14	184

Tabla 18. Análisis de los precipitados obtenidos con etanol-calcio.

Alc/LN	Cl ₂ Ca(g)	Ca (g)	ST(g)	CEN (%)	LIG (g)	Mtox (g)	Ca (g)	Na (g)
0,10	1,01	0,35	4,93	34,97	4,09	0,17	0,22	0,33
0,25	1,00	0,34	6,47	39,70	4,37	0,62	0,21	0,61
0,50	0,99	0,34	3,82	42,82	2,24	0,17	0,26	0,31
1,00	1,01	0,35	3,78	39,26	2,03	0,18	0,26	0,27
1,50	0,99	0,34	4,96	42,04	2,70	0,18	0,18	0,52
0,10	2,98	1,03	13,05	49,15	6,82	0,88	0,78	1,05
0,25	3,02	1,04	12,17	43,46	6,55	0,73	0,72	0,82
0,50	2,98	1,03	10,70	40,66	6,19	0,58	0,79	0,63
1,00	2,99	1,03	10,66	38,21	6,13	0,57	0,92	0,41
1,50	3,02	1,04	11,27	41,01	6,30	0,29	0,93	0,65
0,10	3,98	1,37	14,85	45,25	6,62	0,83	0,84	0,84
0,25	4,01	1,38	14,64	47,64	6,91	0,76	1,07	1,05
0,50	4,00	1,38	13,30	51,42	6,73	0,79	0,94	0,67
1,00	4,03	1,39	12,23	56,62	6,84	0,49	1,25	0,59
1,50	3,98	1,37	13,16	53,29	6,93	0,67	1,02	0,69
0,10	5,03	1,73	15,79	50,98	6,05	0,43	1,35	1,46
0,25	5,03	1,73	15,11	49,07	5,69	0,63	1,41	1,39
0,50	5,03	1,73	14,28	44,38	5,85	0,68	1,30	0,96
1,00	5,05	1,74	13,54	43,12	6,27	0,50	1,08	0,70
1,50	5,02	1,73	13,29	39,65	6,19	0,79	1,19	0,58
0,10	10,54	3,63	21,08	55,14	4,91	0,57	2,52	1,70
0,25	10,44	3,59	21,64	48,54	7,05	1,19	2,43	2,36
0,50	10,36	3,57	20,16	54,76	5,92	0,82	2,54	1,53
1,00	10,18	3,50	16,83	39,89	7,07	0,48	2,14	0,64
1,50	10,98	3,78	15,44	38,00	6,93	0,93	1,61	0,52
0,10	20,55	7,07	26,65	-	6,65	0,99	-	-
0,25	20,55	7,07	26,37	52,33	9,57	1,02	-	-
0,50	20,91	7,20	24,32	56,59	6,19	0,98	-	-
1,00	20,59	7,09	18,86	45,76	7,31	0,60	-	-
1,50	20,80	7,16	19,48	37,51	7,24	1,08	-	-
0,10	30,98	10,66	31,11	-	6,06	0,69	-	-
0,25	30,60	10,53	34,58	55,15	6,92	0,92	-	-
0,50	31,14	10,72	29,85	-	6,34	0,96	-	-
1,00	31,28	10,76	21,77	33,93	7,32	0,96	-	-
1,50	30,98	10,66	22,45	60,08	7,25	0,47	-	-
0,10	41,78	14,38	30,10	-	6,93	0,85	-	-
0,25	40,49	13,93	38,93	61,10	5,86	1,04	-	-
0,50	40,69	14,00	36,65	-	5,76	1,09	-	-
1,00	41,69	14,35	25,09	57,11	7,21	1,15	-	-
1,50	40,40	13,90	26,85	54,97	7,64	1,05	-	-

Tabla 19. Análisis de los precipitados obtenidos con metanol-calcio.

Alc/LN	Cl ₂ Ca(g)	Ca (g)	ST(g)	CEN (%)	LIG (g)	Mtox (g)	Ca (g)	Na (g)
0,10	1,01	0,35	3,36	31,30	1,86	0,25	0,08	0,16
0,25	0,99	0,34	6,14	34,59	4,46	0,32	0,10	0,44
0,50	1,03	0,35	4,98	36,47	2,98	0,23	0,15	0,35
1,00	1,02	0,35	3,55	40,20	1,66	0,11	0,20	0,19
1,50	1,00	0,34	3,65	51,66	1,53	0,09	0,29	0,59
0,10	3,03	1,04	11,92	32,53	6,18	1,85	0,92	0,47
0,25	3,04	1,05	12,37	41,05	6,41	0,45	1,11	0,94
0,50	3,00	1,03	11,97	35,36	6,49	0,71	0,76	0,63
1,00	3,04	1,05	10,91	34,55	5,95	0,68	0,61	0,49
1,50	3,01	1,04	10,92	43,87	5,80	0,38	0,54	0,97
0,10	3,99	1,37	13,64	40,50	7,41	0,83	0,97	0,42
0,25	4,00	1,38	15,29	44,33	6,37	0,74	0,88	0,80
0,50	4,00	1,38	13,72	40,07	6,52	0,70	1,08	0,66
1,00	4,02	1,38	13,45	47,37	6,43	0,77	0,95	1,10
1,50	4,00	1,38	12,86	44,29	5,93	0,66	0,85	0,79
0,10	4,99	1,72	16,04	50,90	5,32	1,13	1,38	1,44
0,25	5,03	1,73	15,82	45,86	6,97	0,76	1,26	1,01
0,50	4,98	1,71	13,82	42,75	6,10	0,75	1,23	0,93
1,00	4,97	1,71	13,62	45,85	5,74	0,66	1,25	1,04
1,50	5,03	1,73	14,13	43,43	2,76	0,61	1,21	0,85
0,10	10,56	3,63	19,99	45,61	5,18	0,96	2,22	1,22
0,25	10,14	3,49	17,11	44,05	5,25	0,58	2,30	1,05
0,50	10,64	3,66	18,62	58,85	5,74	0,46	1,79	2,05
1,00	10,24	3,52	17,77	44,18	7,49	0,77	1,75	0,81
1,50	10,54	3,63	14,10	41,20	5,17	0,57	1,56	0,73
0,10	21,05	7,24	29,27	56,58	6,20	1,01	-	-
0,25	20,79	7,15	25,64	50,94	6,84	0,70	-	-
0,50	21,57	7,42	25,20	58,85	6,01	0,81	-	-
1,00	20,05	6,90	19,10	55,83	5,57	0,71	-	-
1,50	21,53	7,41	20,06	51,89	5,88	0,89	-	-
0,10	31,49	10,84	40,45	68,26	5,97	1,27	-	-
0,25	30,72	10,57	26,40	63,83	7,90	0,92	-	-
0,50	31,38	10,80	32,43	57,50	6,25	0,67	-	-
1,00	30,29	10,42	20,76	42,46	6,96	0,83	-	-
1,50	31,56	10,86	23,62	53,97	6,22	0,75	-	-
0,10	42,08	14,48	37,92	64,96	5,33	0,92	-	-
0,25	42,22	14,53	35,32	66,76	7,09	1,08	-	-
0,50	43,59	15,00	47,42	63,41	7,33	2,13	-	-
1,00	40,06	13,79	22,94	-	7,04	1,00	-	-
1,50	42,43	14,60	29,46	-	6,28	0,85	-	-

Tabla 20. Análisis de los precipitados obtenidos con isopropanol-calcio.

Alc/LN	Cl ₂ Ca(g)	Ca (g)	ST(g)	CEN (%)	LIG (g)	Mtox (g)	Ca (g)	Na (g)
0,10	1,00	0,34	1,97	36,57	0,96	0,12	0,19	0,04
0,25	1,05	0,36	2,37	37,27	1,19	0,14	0,28	0,12
0,50	1,07	0,37	3,38	32,70	1,72	0,19	0,31	0,23
1,00	1,05	0,36	2,31	46,05	0,96	0,07	0,15	0,06
1,50	1,01	0,35	2,35	45,51	0,84	0,09	0,28	0,13
0,10	3,03	1,04	12,30	44,26	6,10	0,85	0,34	0,34
0,25	2,99	1,03	10,81	37,26	6,61	0,71	1,08	0,52
0,50	3,01	1,04	10,78	41,71	6,25	0,67	0,91	0,41
1,00	3,01	1,04	11,22	40,86	6,08	0,47	0,65	0,63
1,50	3,00	1,03	13,45	42,83	7,01	0,51	0,71	1,19
0,10	3,99	1,37	14,18	45,23	6,96	1,33	0,99	0,86
0,25	4,02	1,38	13,51	44,73	6,61	0,59	1,22	0,59
0,50	3,99	1,37	12,55	35,91	6,40	0,58	1,20	0,33
1,00	3,98	1,37	11,90	37,90	7,06	0,45	1,10	0,22
1,50	4,01	1,38	13,18	41,04	7,74	0,66	1,06	0,46
0,10	5,37	1,85	16,48	48,35	4,60	0,76	1,19	1,35
0,25	5,47	1,88	15,73	44,90	5,39	0,69	1,13	1,07
0,50	5,37	1,85	15,63	49,12	5,32	0,51	1,05	1,31
1,00	5,37	1,85	14,21	44,11	5,53	0,68	1,05	1,25
1,50	5,35	1,84	13,93	38,20	6,33	0,74	1,83	0,61
0,10	10,75	3,70	20,90	58,98	4,05	0,47	2,30	2,24
0,25	10,67	3,67	18,80	56,83	5,45	1,11	2,23	1,57
0,50	10,68	3,68	18,88	51,95	5,91	0,86	2,23	1,48
1,00	10,68	3,68	17,78	46,10	6,45	0,68	1,51	0,74
1,50	10,71	3,69	16,37	47,61	5,79	0,58	1,24	1,06
0,10	21,44	7,38	19,17	-	7,23	1,22	-	-
0,25	21,46	7,39	20,11	35,16	7,11	0,89	-	-
0,50	21,43	7,38	22,01	-	6,87	0,94	-	-
1,00	21,40	7,36	20,60	-	5,92	-	-	-
1,50	21,43	7,38	24,84	-	5,14	1,02	-	-

2.2.3.- Carga contaminante del filtrado

El aprovechamiento de subproductos, como las lejías negras kraft, conlleva la aparición de nuevos residuos que no deben suponer un problema mayor que el que se desea resolver. En el presente estudio, la precipitación de lejías negras se ha enfocado desde dos puntos de vista, aprovechamiento de un subproducto de gran disponibilidad y reducción de la contaminación en efluentes de la etapa de cocción. En el caso de lejías negras kraft, el vertido de éstas supone un grave problema por su alta carga contaminante. La combustión de las lejías negras de cocción elimina este inconveniente, aunque en casos concretos como en las lejías del lavado de pasta, más diluídas por el agua del lavado, la baja concentración de sólidos hace necesario evaporar gran cantidad de agua para su combustión. En este caso, es necesario un tratamiento de los efluentes previamente a su vertido.

Los métodos de precipitación ensayados retiran de las lejías una parte considerable de los sólidos disueltos, pero dejan en disolución una fracción que, según las condiciones de precipitación, puede suponer una parte importante de los sólidos iniciales. La carga contaminante que tienen estos sólidos debe ser medida para evaluar la eficacia de la precipitación, y para determinar la intensidad del tratamiento de depuración a que hay que someter a los vertidos líquidos, en el caso de ser necesario.

En las precipitaciones con las mezclas alcohol-calcio, los precipitados se han separado por filtración, los filtrados que resultan se destilan para recuperar el alcohol, y sobre los filtrados libres de alcohol se mide pH, color, lignina residual, Carbono orgánico total (COT) y DQO. La Tabla 21 muestra los resultados para las tres mezclas precipitantes empleadas, para una cantidad de calcio fijada en 5 g/l_{LN} y cantidades variables de los alcoholes.

Como puede apreciarse, el tratamiento provoca una drástica reducción del color, que se corresponde con la eliminación de la disolución de la mayor parte de

los sólidos disueltos y especialmente de la lignina. Esta reducción de color depende de la cantidad de calcio añadida para precipitar y dentro del intervalo 1,03-1,72 g Ca/100 ml LN (en el que precipita la mayor parte de la lignina), el color del filtrado no suele superar el 4 % del valor inicial en la lejía negra.

Otro parámetro que ha experimentado un descenso espectacular es la *concentración de lignina en el filtrado*. Como es de esperar, cuando la cantidad de calcio es lo suficientemente grande (igual o superior a 1,03 g Ca/100 ml LN), la lignina que permanece en el filtrado desciende hasta concentraciones que suponen entre el 2 y el 20 % de la concentración en la lejía negra. Además y como el volumen del filtrado es casi siempre inferior al de la lejía negra de partida, en cifras absolutas la lignina que se pierde con el vertido supone porcentajes aún menores.

La DQO del filtrado aunque ha experimentado una reducción considerable, permanece, sin embargo, elevada. Dado que la lignina, principal constituyente de la lejía original, se ha retirado casi totalmente del líquido, su contribución a la DQO del filtrado es mucho menor y esta última se debe ahora a los sólidos no precipitados y al alcohol que pueda permanecer en el filtrado después de la destilación. Ante esta nueva situación se espera que, aunque los valores de la DQO permanecen elevados, puedan reducirse ahora más fácilmente al haberse retirado del líquido un compuesto difícilmente degradable como es la lignina. Por otra parte, entre los sólidos que se recogen con el filtrado los iones Cl^- (que se añadieron con el calcio), contribuyen de manera importante a elevar la DQO. Esto supone que, mediante una elección cuidadosa de la sal de calcio que se emplee en la precipitación, pueda reducir considerablemente los valores de la DQO en el filtrado.

Tabla 21. Carga contaminante en los filtrados libres de alcohol.

Precipitación con Etanol-Ca						
ETA/LN	Ca g/LN	pH	Color (uc)	LIG (g/l)	DQO (mg/l)	COT (mg/l)
1	17,4	12,4	2.900	3,6	228.000	13.600
1	10,3	12,5	21.200	7,9	288.000	15.400
1,5	3,4	11,3	210.900	33,8	129.000	41.800
1	13,9	12,4	17.000	8,3	178.000	18.500
Precipitación con Metanol-Ca						
MET/LN	Ca g/LN	pH	Color (uc)	LIG (g/l)	DQO (mg/l)	COT (mg/l)
1	17,1	12,2	2.100	1,6	379.000	9.000
1,5	3,4	12,8	210.900	38,5	437.000	34.400
1	10,5	12,7	23.400	7,6	447.000	14.700
1	13,8	12,4	4.100	2,8	511.000	11.700
Precipitación con Isopropanol-Ca						
ISO/LN	Ca g/LN	pH	Color (uc)	LIG (g/l)	DQO (mg/l)	COT (mg/l)
0,1	3,4	10,6	290.900	47,6	379.000	47.400
1,5	3,5	10,1	84.300	17,7	156.000	-
1	13,7	12,8	11.700	5,6	298.000	15.400
1,5	73,8	12,2	2.300	3,5	79.480	-
Valor inicial en la LN7		13,4	530.700	78,3	710.000	54.200

2.3.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados de las precipitaciones de lejías negras con disolventes se han representado en la Figura 11. En ella se muestran las cantidades absolutas obtenidas con cada agente precipitante para distintas relaciones disolvente/lejía. A primera vista, se observan grandes diferencias entre ellos, siendo el etanol el que precipita la mayor cantidad de sólidos. El resto, mucho menos efectivos, alcanzan rápidamente su máxima capacidad como precipitantes, capacidad que se mantiene a niveles bajos aunque se continúe aumentando la proporción del disolvente. Puede decirse que no es un método efectivo para recuperar los sólidos disueltos, ya que es preciso emplear cantidades muy grandes del disolvente para lograr rendimientos elevados, lo que repercute en el coste de recuperación del agente (necesaria para hacer viable el procedimiento).

Puesto que el contenido en sólidos de la lejía negra va a determinar la cantidad precipitada, y dado que durante la experimentación se utilizaron lejías de distinta procedencia y composición, se ha de tomar un criterio que permita establecer comparaciones entre los precipitantes y medir la eficacia de la precipitación. Tomando como medida del rendimiento la razón sólidos precipitados sobre sólidos totales en la lejía (ver Figura 12), se observa que esta manera de expresar el rendimiento ratifica los resultados precedentes, con diferencias entre el etanol y el resto de agentes muy favorables al etanol para todo el intervalo de concentraciones de disolvente estudiado. Se observa también que en el caso más favorable de los ensayados, el rendimiento no supone más que el 65 % de los sólidos totales.

La precipitación con ácido sulfúrico a distintos niveles de pH se ha representado en la Figura 13. Además de servir de referencia para el resto de precipitaciones, muestra un bajo rendimiento en sólidos precipitados, lo que contradice la información recogida de algunos autores (Alen y col., 1979; Alen y col., 1986; Uloth y Wearing, 1989), pero está de acuerdo con los rendimientos

presentados por Rojas y Salager (1994) en su trabajo con lejías alcalinas de la cocción de bagazo.

La precipitación con disoluciones alcohol-calcio se ha representado gráficamente en las Figuras 14 a 19; donde se muestra, para cada uno de los sistemas alcohol-calcio, el efecto de la cantidad de calcio sobre el porcentaje de sólidos recuperados, con la relación alcohol/LN como parámetro de las curvas de precipitación. En las gráficas anteriores se puede observar el siguiente comportamiento para los sólidos totales precipitados:

- La precipitación de sólidos aumenta continuamente con la adición de calcio, hasta que se alcanza el nivel de 5 g $\text{Cl}_2\text{Ca}/100$ ml LN (0,3 g $\text{Cl}_2\text{Ca}/\text{g}$ sólidos en LN). A esas dosis de calcio, se produce un estancamiento en el porcentaje de sólidos que precipitan y se observa un descenso si se continúa la adición de calcio mucho más allá de ese valor.
- La adición de alcohol provoca una ligera disminución en el porcentaje de sólidos precipitados.
- El comportamiento de los tres sistemas es similar, con rendimientos muy parecidos entre los tres alcoholes.
- En el sistema isopropanol-calcio apenas se observa influencia de la cantidad de alcohol sobre la cantidad precipitada, solo se aprecian diferencias significativas para los valores extremos de la relación isopropanol/LN.

La primera de estas observaciones se explica si tenemos en cuenta los fenómenos que tienen lugar y la manera que se ha elegido para presentar el rendimiento de la precipitación. Al inicio de adición de cloruro cálcico a la lejía negra, la sal se consume completamente en precipitar los sólidos disueltos en la lejía. Si se continúa la adición, se registra un aumento en el rendimiento, que continúa hasta que se completa la precipitación. De los resultados representados en las Figuras 14 a 19, se desprende que esta situación se alcanza con la adición de calcio en una proporción aproximada de 5 g $\text{CaCl}_2/100$ ml LN. A partir de este

valor, el calcio añadido en exceso no encuentra más sólidos que precipitar y queda disuelto en el filtrado. Por consiguiente, el rendimiento de la precipitación (tal y como se expresa en la ecuación [10]) disminuye, al utilizar ahora mayor cantidad de sal para precipitar la misma cantidad de sólido.

La ligera disminución que se observa en el rendimiento cuando se aumenta la relación alcohol/LN supone que alguno de los constituyentes del precipitado es ahora más soluble, al aumentar el volumen de la disolución. En los ensayos de precipitación con disolvente, se ha observado que el aumento de la relación disolvente/lejía supone un aumento o estancamiento en la cantidad de sólidos precipitada (Figuras 11 y 12), luego parece razonable suponer que en los sistemas alcohol-calcio, el aumento de la cantidad de alcohol no redisuelve los sólidos originarios de la lejía negra, sino una fracción de la sal de calcio añadida, o de algún compuesto insoluble que haya podido formar la sal cálcica.

La recuperación de la lignina se muestra en las Figuras 20 a 25, donde se representa la influencia de la cantidad de calcio sobre la lignina recuperada en el precipitado, con la relación alcohol/LN como parámetro de las curvas. El comportamiento que se observa para la recuperación de lignina se resume en los siguientes puntos:

- La lignina precipitada aumenta rápidamente con la cantidad de calcio hasta que ésta alcanza el valor de 5 g $Cl_2Ca/100$ ml LN (0,30 g Cl_2Ca/g sólidos en LN o bien, 0,64 g Cl_2Ca/g LIG), a ese valor la precipitación de la lignina es cuantitativa y en consecuencia no presenta cambios significativos a mayores niveles de Cl_2Ca .
- La proporción de alcohol influye en mucha menor medida que la cantidad de calcio sobre la cantidad total de lignina precipitada. Su efecto solo se aprecia con claridad para cantidades elevadas de calcio, en estas condiciones la lignina precipitada aumenta con la relación alcohol/LN.

Figura 11. Precipitación de lejjas negras con disolventes.

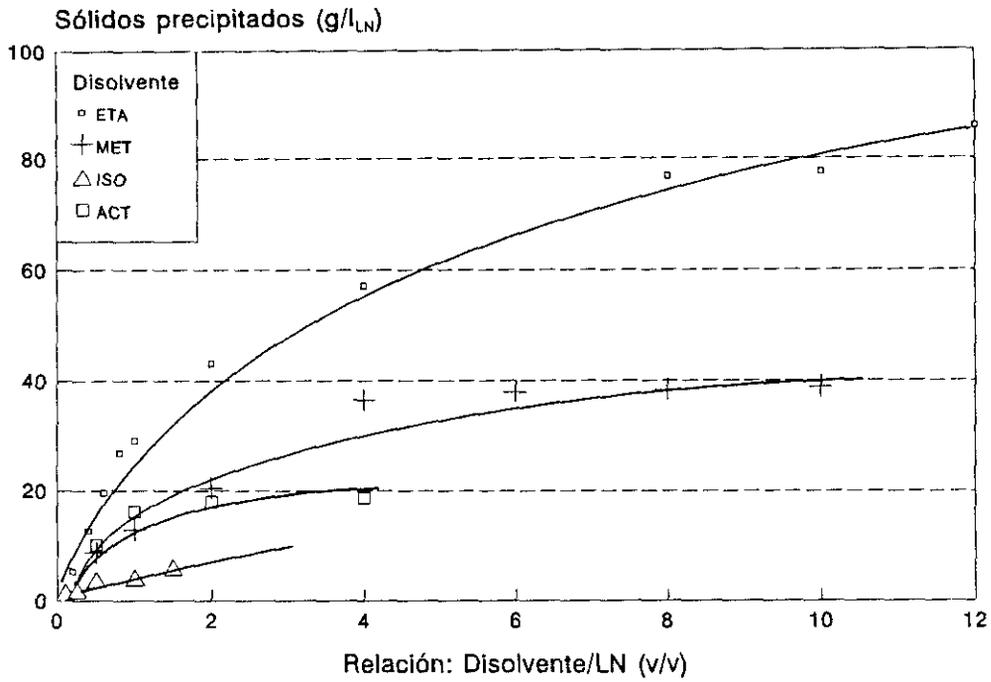
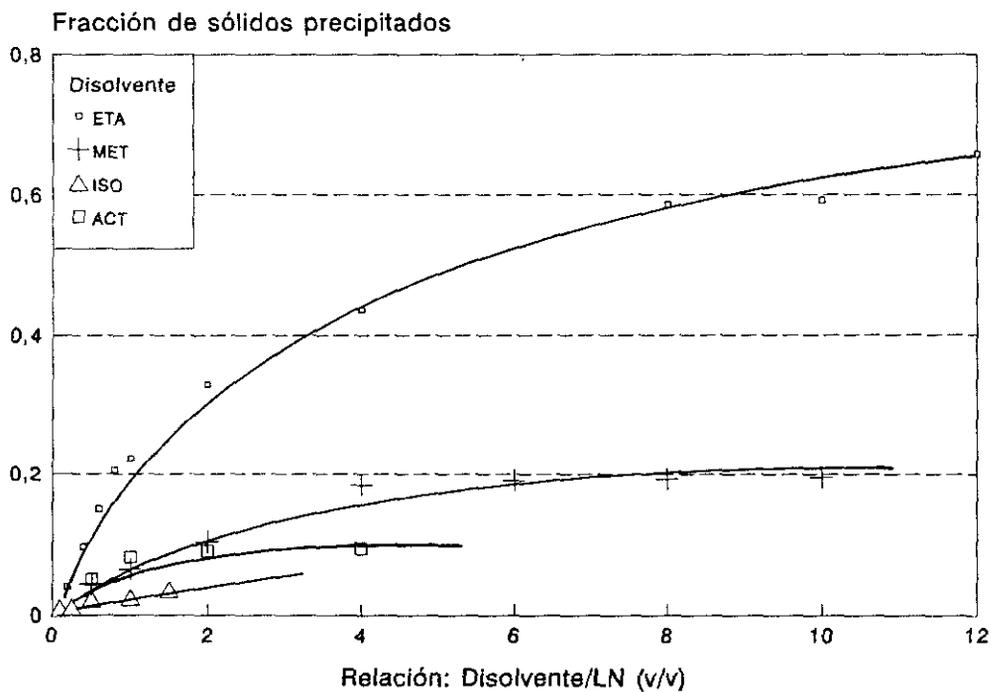


Figura 12. Precipitación de lejjas negras con disolventes.



La adición del calcio a la lejía negra desplaza al sodio de las moléculas de lignina (disuelta como fenolatos y carboxilatos sódicos), como los cationes de mayor carga son más efectivos para neutralizar cargas en la molécula, las fuerzas repulsivas que mantienen las moléculas en disolución se reducen y las partículas de la disolución se aglomeran y precipitan.

El comienzo de la precipitación por adición de cationes es un fenómeno que depende además de la naturaleza de la disolución. Estudios de electroforesis relacionan adición de electrolitos con la caída del potencial Z de la partícula. Además, cada disolución tiene un potencial Z característico, en el que comienza la precipitación. Por tanto, la progresiva adición de alcohol a la lejía negra debe modificar el valor del potencial Z a que da comienzo la precipitación, si el efecto del alcohol es el de adelantar la precipitación, se explicaría el ligero aumento en la cantidad de lignina precipitada que se observa al aumentar la relación alcohol/LN.

Figura 13. Precipitación de lejías negras con H_2SO_4 4N
Influencia del pH

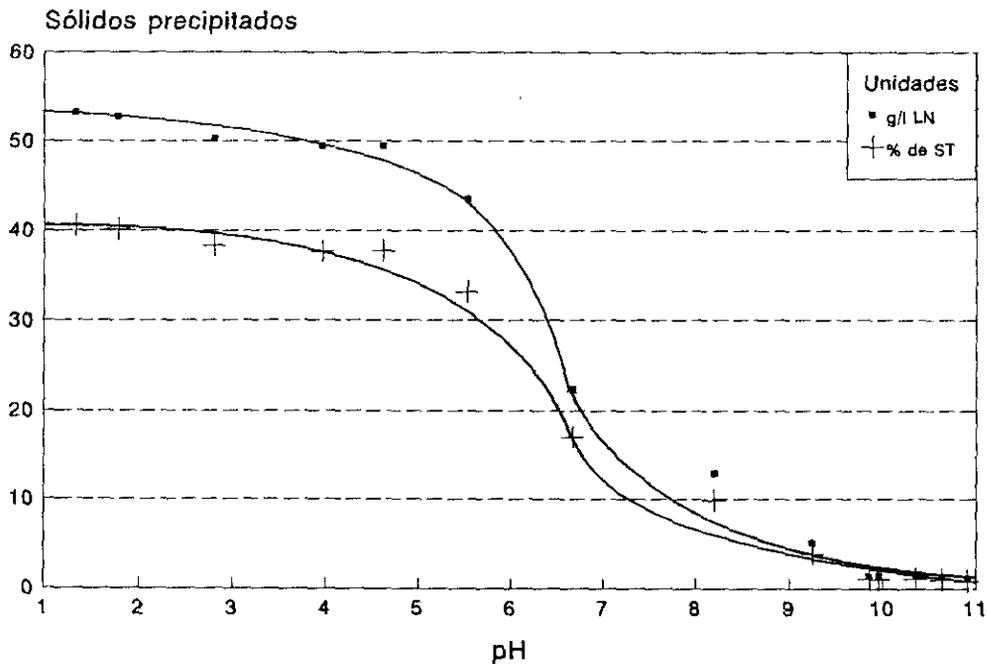


Figura 14. Precipitación con Etanol-Calcio
Sólidos en precipitado

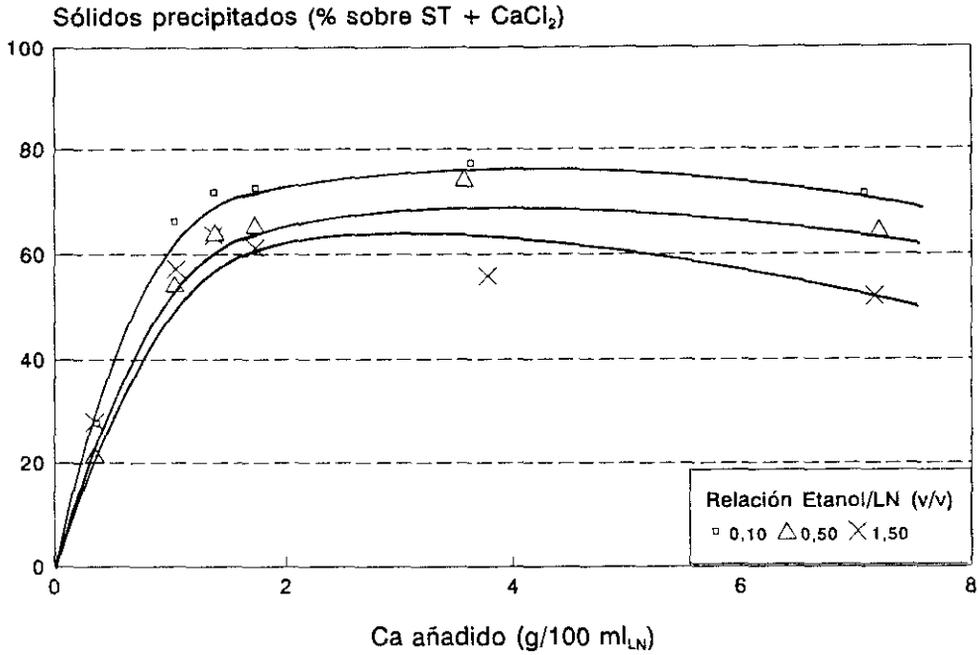


Figura 15. Precipitación con Etanol-Calcio
Sólidos en precipitado

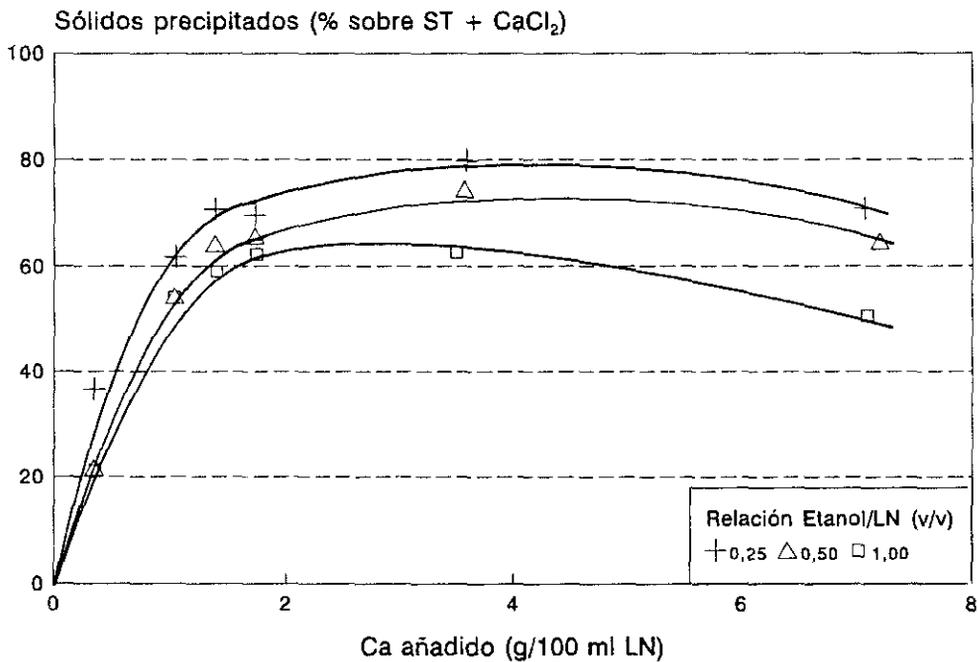


Figura 16. Precipitación con Metanol-Calcio
Sólidos en precipitado

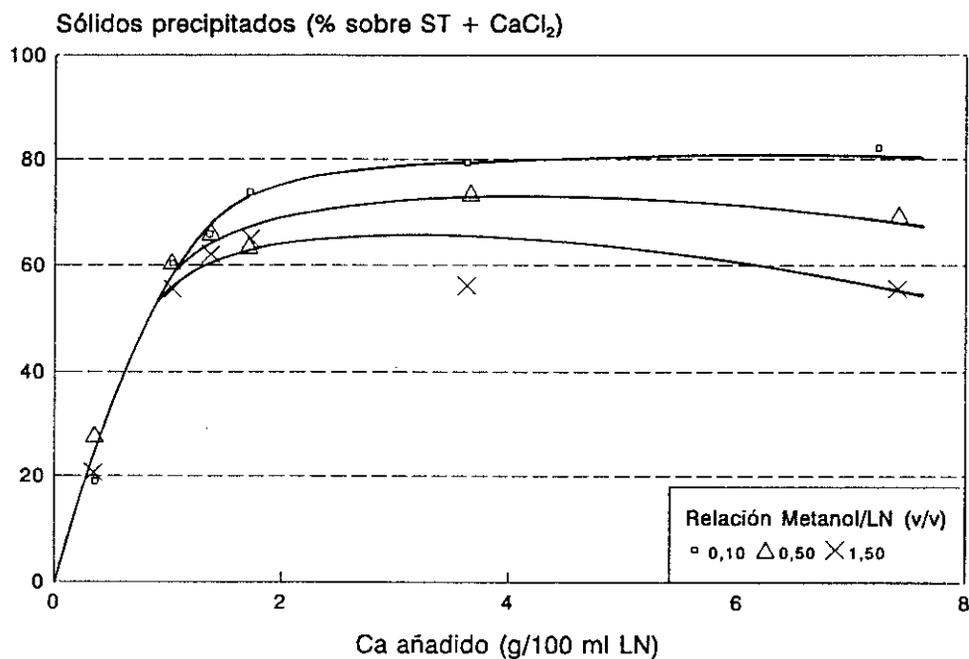


Figura 17. Precipitación con Metanol-Calcio
Sólidos en precipitado

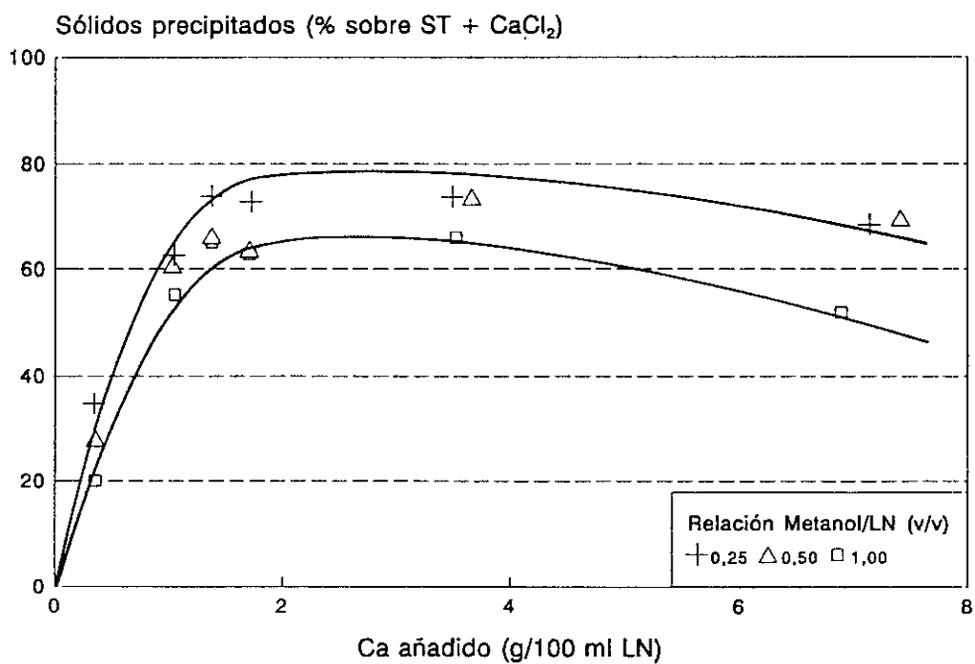


Figura 18. Precipitación con Isopropanol-Calcio
Sólidos en precipitado

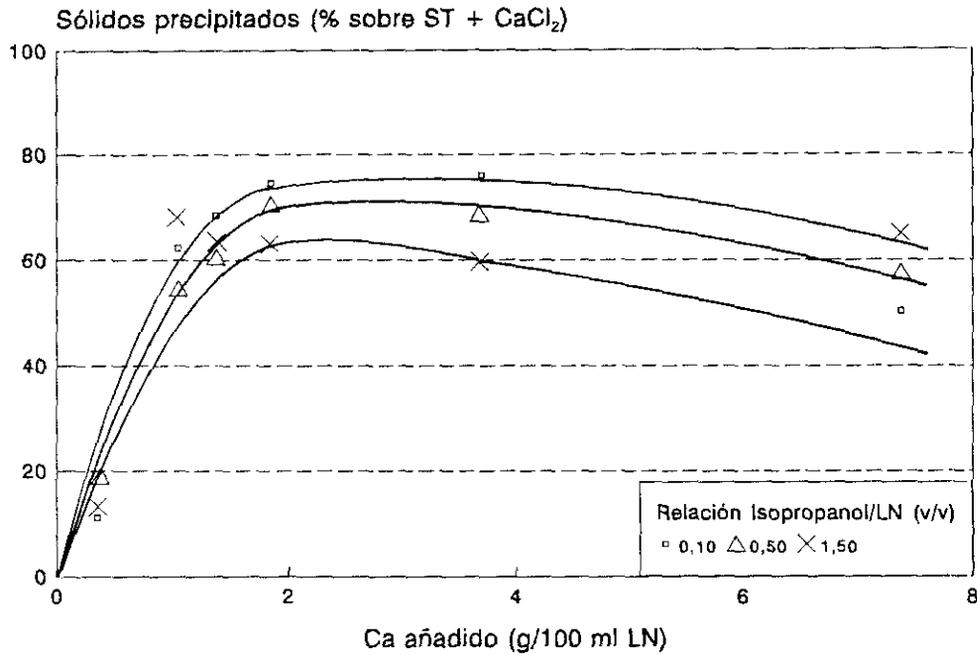


Figura 19. Precipitación con Isopropanol-Calcio
Sólidos en precipitado

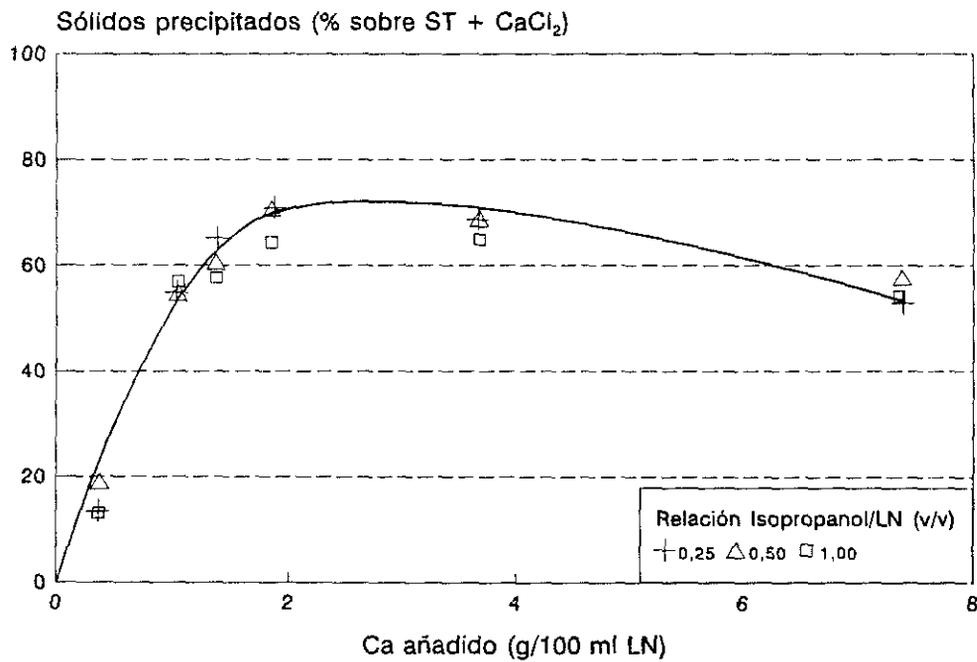


Figura 20. Precipitación con Etanol-Calcio
Lignina en precipitado

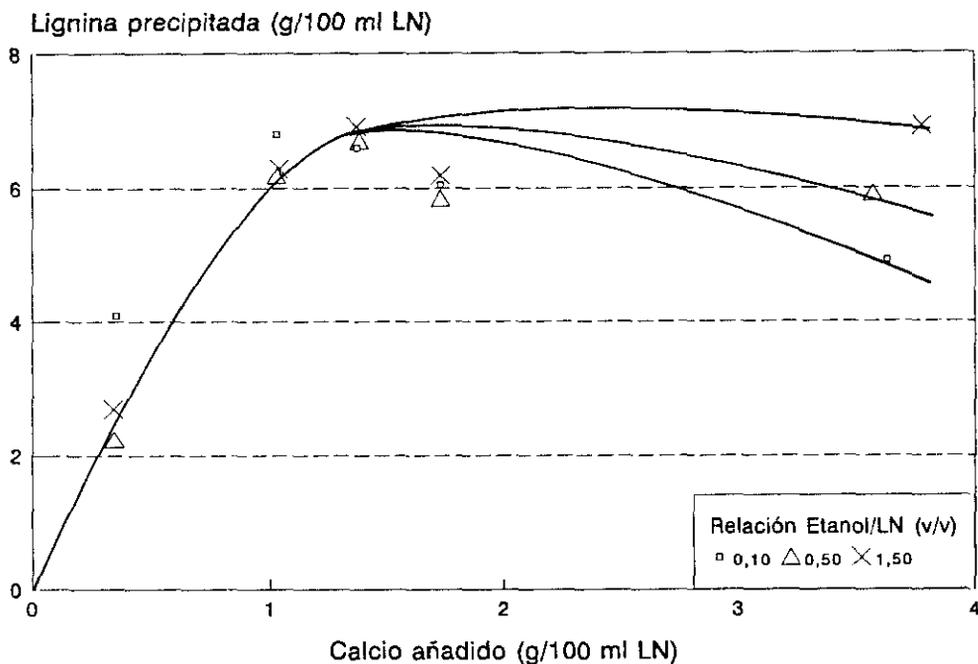


Figura 21. Precipitación con Etanol-Calcio
Lignina en precipitado

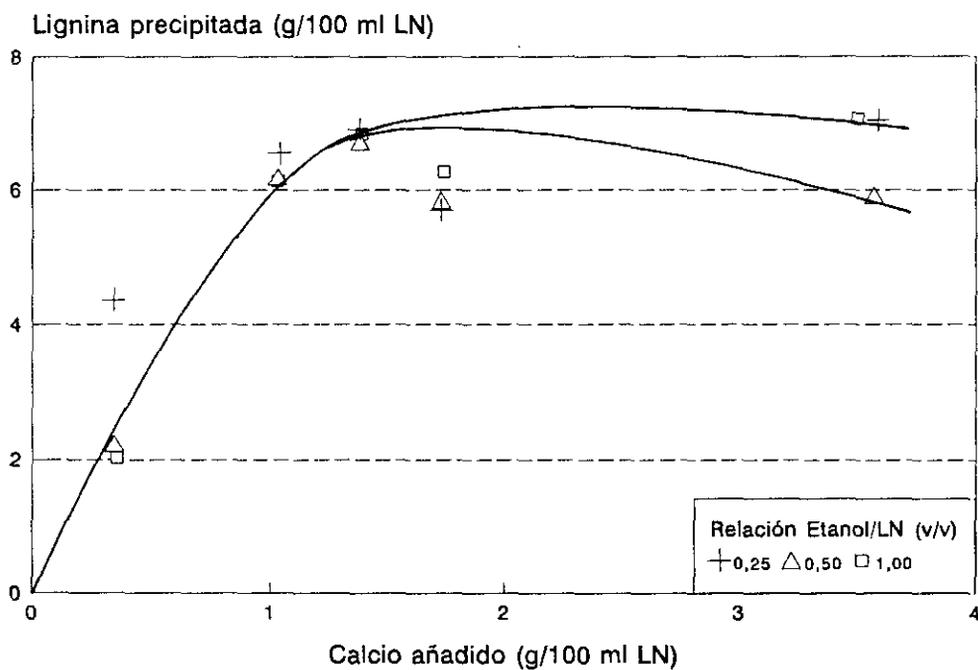


Figura 22. Precipitación con Metanol-Calcio
Lignina en precipitado

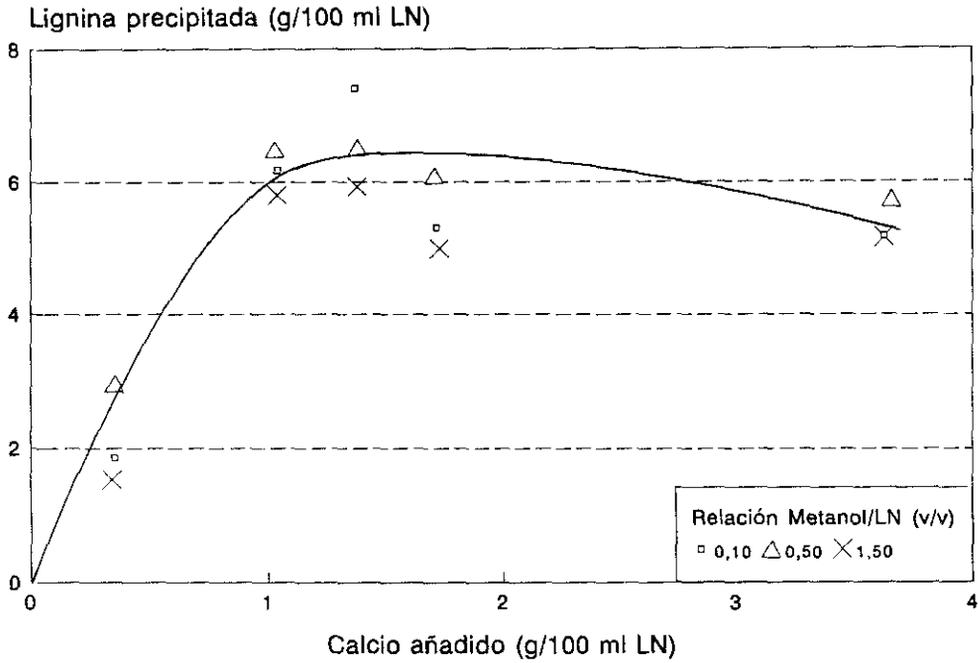


Figura 23. Precipitación con Metanol-Calcio
Lignina en precipitado

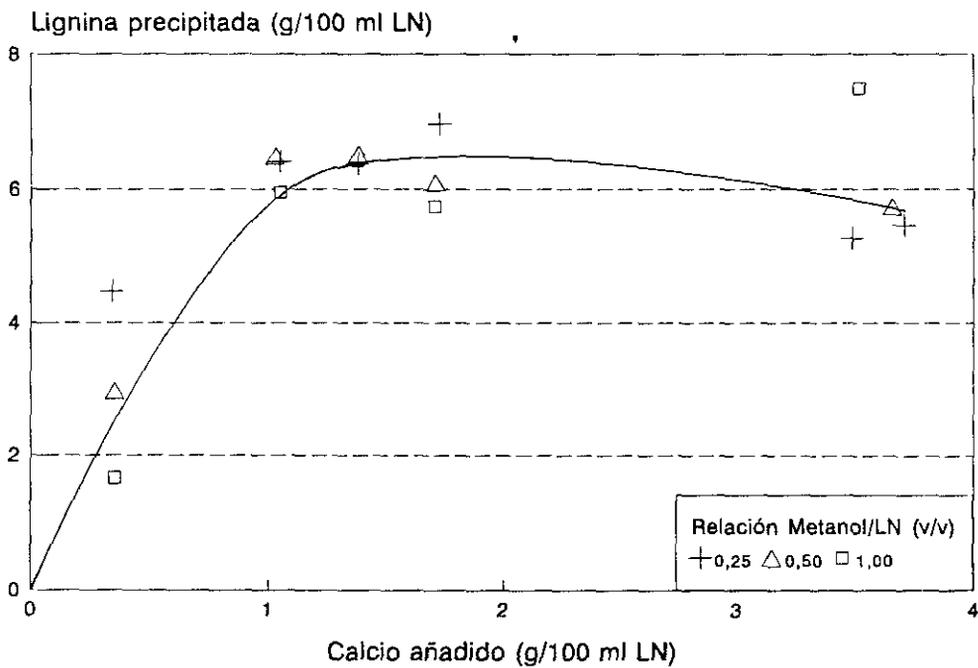


Figura 24. Precipitación con Isopropanol-Calcio
Lignina en precipitado

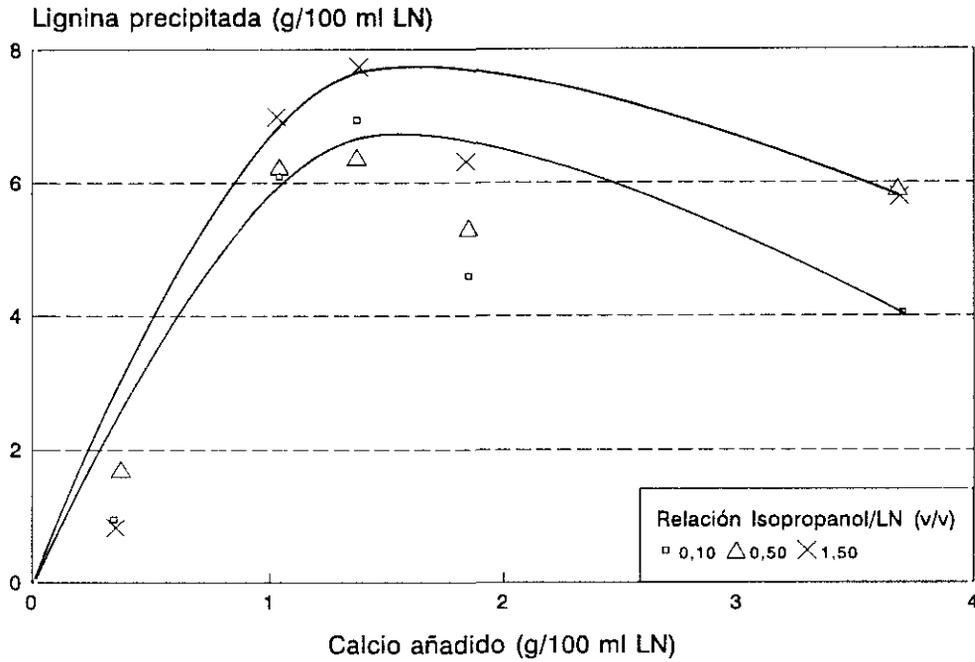
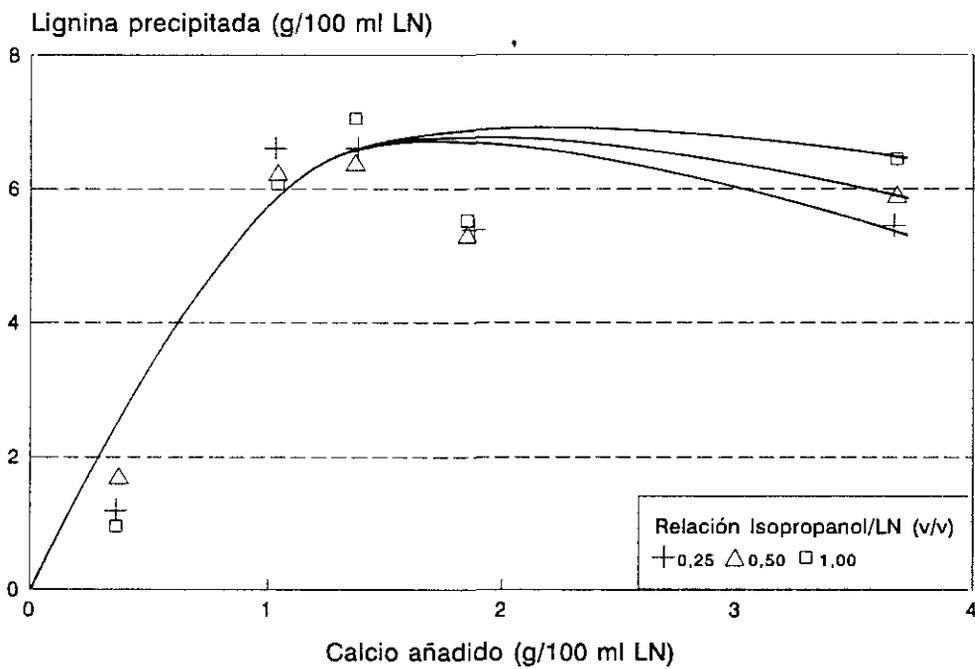


Figura 25. Precipitación con Isopropanol-Calcio
Lignina en precipitado



Puesto que el aumento de la cantidad de alcohol apenas hace cambiar la cantidad de lignina que precipita (y en caso de cambiar, la hace aumentar), el descenso en la cantidad de sólidos totales precipitados que se observa al aumentar el volumen de alcohol, tiene que deberse a la disolución de parte de la sal cálcica añadida o a la de otros componentes presentes en la lejía distintos de la lignina, tal y como se había supuesto anteriormente.

Nota: El potencial Z o potencial electrocinético, se define como la caída de potencial a través de la doble capa de iones que rodea a una partícula, la doble capa la constituyen los iones de carga opuesta unidos a la partícula y los de igual carga "contraiones" que rodean a estos últimos.

Hasta ahora solo se han comparado los métodos de precipitación desde un punto de vista cuantitativo, atendiendo a los porcentajes de sólidos y de lignina recuperados. Sin embargo, aspectos como la pureza del precipitado, la recuperación del filtrado y la facilidad de filtración deben ser considerados si se desea poner en práctica este método de precipitación.

En la precipitación de lignina con ácido, la filtración posterior es extremadamente lenta, sobre todo si se alcanza un pH entre 2 y 3. La solución que se adopta en este caso es la de precipitar a temperatura próxima a 80 °C, para mejorar la filtrabilidad del precipitado de lignina. En el caso que nos ocupa se ha observado un comportamiento diferente de los precipitados en el momento de filtrar, dependiendo del volumen de alcohol que se haya empleado para precipitar. Los experimentos realizados para medir la filtrabilidad del precipitado miden el volumen de filtrado que se recoge a diferentes tiempos, y lo refieren al volumen total del sistema (alcohol + LN).

La representación gráfica de la fracción de filtrado recogido frente al tiempo de filtración, se emplea como medida de la filtrabilidad. Las Figuras 26 a 28, muestran las curvas de filtrabilidad para cada los sistemas etanol-calcio, metanol-

calcio e isopropanol-calcio respectivamente. En ellas, la cantidad de calcio se ha mantenido constante y se ha fijado en 1,72 g/100 ml_{LN}, valor que se encuentra dentro de la zona de rendimiento óptimo de lignina. En estas representaciones puede verse claramente como, tanto la velocidad de filtración como la fracción de filtrado recogida, dependen estrechamente de la cantidad de alcohol empleada. Volúmenes de alcohol bajos, 0,1 y 0,25 l/l_{LN}, tienen un velocidad de filtración reducida y muy similar entre sí. Con una relación de alcohol de 0,5 a 1l/l_{LN}, la filtración mejora sensiblemente, y en el caso de emplear isopropanol, se alcanza la mayor velocidad de filtración a 1l/l_{LN}. Si se continúa aumentando el volumen de alcohol hasta 1,5 l/l_{LN}, la velocidad de filtración aumenta más aún (con etanol o con metanol) o disminuye ligeramente pero se mantiene en valores elevados (con isopropanol). Paralelamente, se observa como la fracción de filtrado recogido cambia de manera similar a como lo hace la velocidad de filtración.

Figura 26. Velocidad de filtración
 Condiciones: Etanol+CaCl₂ (5g/100 ml LN), Vacío=60 cm Hg

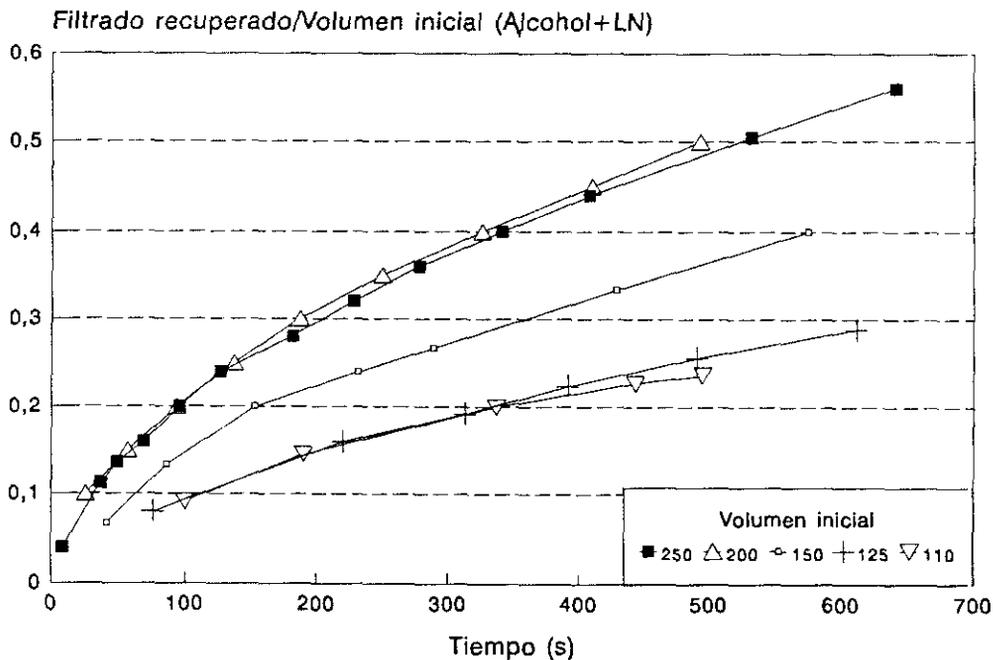


Figura 27. Velocidad de filtración
 Condiciones: Metanol+CaCl₂ (5g/100 ml LN), Vacío=60 cm Hg

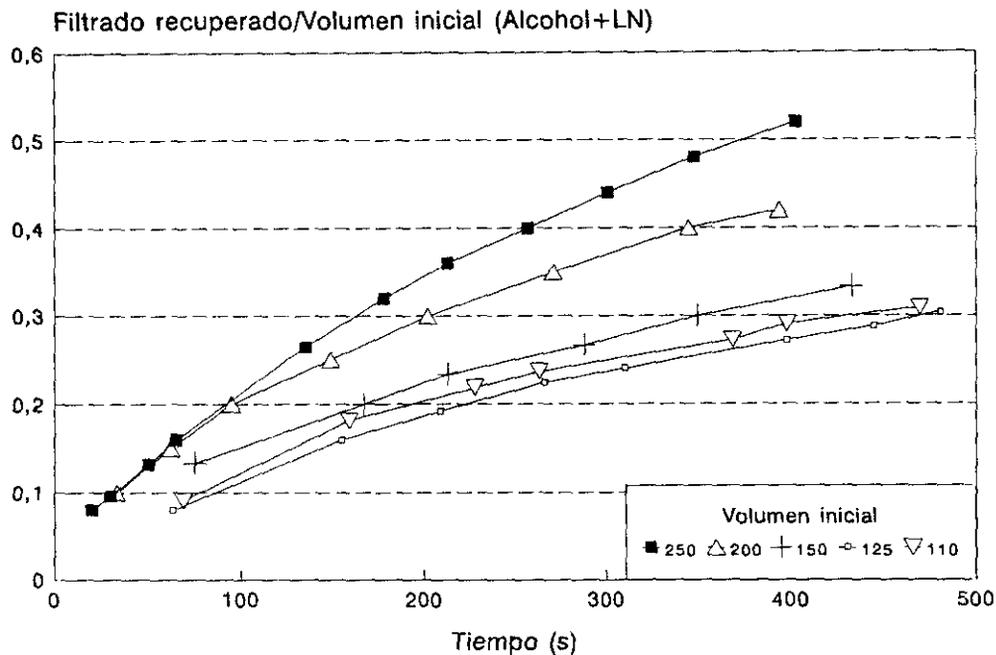
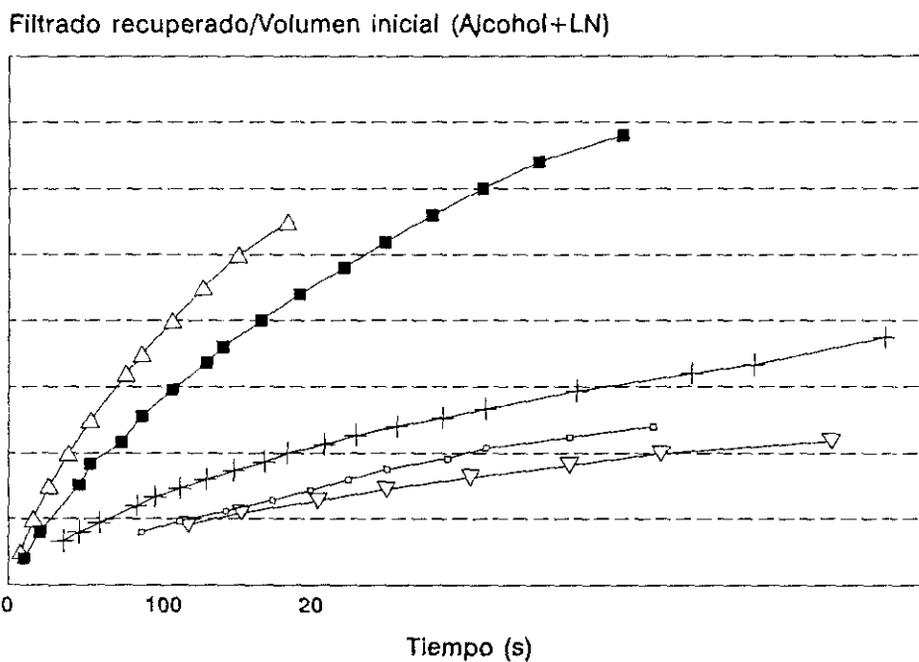


Figura 28. Velocidad de filtración
 Condiciones: Isopropanol+CaCl₂ (5g/100 ml LN), Vacío=60 cm Hg



De todo lo anterior se concluye que, sea cual sea el alcohol que se utilice, es necesaria una cantidad mínima de alcohol para que la velocidad de filtración y el volumen de filtrado recuperado alcancen valores aceptables que posibiliten la filtración y la recuperación del alcohol utilizado. Este valor mínimo de alcohol puede fijarse en 0,5 l/LN.

La elección de las condiciones más adecuadas para llevar a cabo la precipitación supone, por lo tanto, fijar la cantidad de calcio y el volumen de alcohol que se han de añadir. Como se ha mencionado, cada uno de estos parámetros tiene una influencia diferente sobre la precipitación. En las Figuras 14 a 25 se ha puesto de manifiesto que el valor más adecuado de la cantidad de calcio se sitúa próximo a 1,38 g Ca/100 ml_{LN} (8,25 g Ca/100 g sólidos en la lejía; 17,62 g Ca/100 g LIG). La mayor parte de la lignina y de los sólidos totales de la lejía negra se precipitan con esta cantidad de calcio, mientras que el tipo de alcohol y su cantidad han mostrado tener poca influencia sobre la cantidad de precipitado. La influencia de estas variables se limita a la velocidad de filtración y a la fracción de filtrado recuperado, que aumentan cuando lo hace el volumen de alcohol utilizado (el isopropanol presenta alguna excepción ya comentada). Sin embargo, el aumento de la cantidad de alcohol supone también recuperar mayores cantidades de filtrado para destilar de él el alcohol y reutilizarlo en precipitaciones posteriores, con lo cual aumenta el gasto de energía y el tamaño de las instalaciones para recuperarlo. Todas estas circunstancias hacen que la elección dependa de consideraciones económicas que tengan en cuenta los tres factores mencionados (velocidad de filtración, filtrado recuperado y gasto de la recuperación del alcohol), por ello, a la hora de decidir el alcohol que se ha de utilizar y la cantidad necesaria, parece razonable emplear isopropanol en una relación de 1 l/LN por las siguientes razones:

- Es el único de los alcoholes ensayados que acelera la filtración del precipitado a relaciones alcohol/LN no muy altas.

- El volumen de filtrado retenido por el precipitado es menor que para el resto de alcoholes, lo que reduce las pérdidas de este producto (ver Tablas 18 a 20).
- Menor toxicidad del isopropanol.
- El empleo de una relación alcohol/LN no muy elevada ($1 \text{ l/l}_{\text{LN}}$) reduce el coste energético de la destilación, necesaria para separar el isopropanol del agua en el filtrado.
- Ofrece un precipitado ligeramente más rico en lignina que el que se obtiene con los demás alcoholes.

El procedimiento propuesto para precipitar lejjas negras kraft permite, con solo fijar la cantidad de calcio y el volumen de alcohol, recuperar casi cuantitativamente de la lignina sin dificultades en la filtración (como se dan en el caso de la precipitación ácida), y recuperar una fracción considerable del filtrado. Esto último tiene un doble interés: por un lado se puede recuperar la mayor parte del alcohol para reutilizarlo en nuevas precipitaciones, y por otra, cabe la posibilidad de aprovechar los reactivos de la cocción kraft, que permanecen en su mayor parte en disolución.

El aspecto de la recuperación de los reactivos se manifiesta como uno de los más interesantes en la cocción kraft y ha contribuido al éxito que ha alcanzado este proceso. Sin embargo, la recuperación de los reactivos y de las sustancias orgánicas disueltas no siempre está favorecida y en algunos casos, como en los procesos de cocción alcalinos semiquímicos, la baja concentración de sólidos constituye un serio inconveniente para lograr una recuperación que resulte económicamente favorable. Es en estos casos donde más claramente se puede recurrir a la precipitación de las lejjas residuales de cocción como opción para recuperar la lignina disuelta y el álcali no consumido. Ello conduce a tener en cuenta el destino de los reactivos si, como se pretende en esta memoria, se desea estudiar todos los aspectos que presenta la recuperación de las lejjas negras.

Los primeros estudios sobre la precipitación de lejías negras con disoluciones alcohol-calcio han mostrado que el pH de la lejía no cambia apreciablemente en el transcurso de la precipitación. La lejía negra original tiene un pH de 13,4 unidades (ver Tabla 6), mientras que una vez precipitada y destilado el alcohol añadido, el pH se mantiene en valores próximos a 12 (ver Tabla 21). Por otra parte, los cationes Na^+ y Ca^{2+} , predominantes en el sistema, tienen diferentes destinos. La mayor parte del sodio original de la lejía negra (31 g/l_{LN}; 18,5 % sobre sólidos totales en la LN 7) se recoge con el filtrado, solo una fracción menor se encuentra en el precipitado, que sin embargo, contiene la práctica totalidad del calcio añadido para precipitar. Este comportamiento es consecuencia del fenómeno de la precipitación, durante el cual los cationes Ca^{2+} pasan a reemplazar a los cationes Na^+ en las moléculas de lignina (y de otros compuestos orgánicos) provocando su precipitación por compensación de cargas.

El análisis del contenido en sodio y calcio de los precipitados da una medida de la distribución de estos cationes. En las condiciones de precipitación más favorables (1,38 g Ca/100 ml_{LN}), puede verse que la cantidad de sodio que se recoge en el filtrado está en torno a 7 g/l_{LN} cuando el calcio está disuelto en etanol o metanol, y entre 2 y 5 g/l_{LN} cuando el calcio se ha disuelto en isopropanol. Estas cantidades suponen que en la precipitación con etanol-Ca o metanol-Ca, el 77 % del sodio inicial de la lejía negra se recuperará con el filtrado, mientras que en el sistema isopropanol-Ca, este porcentaje se eleva hasta el 84 o 94 %. En estas mismas condiciones, el calcio se acumula en el precipitado, que recoge entre el 60 y el 80 % de la cantidad inicial en la precipitación con etanol-Ca o metanol-Ca y porcentajes algo mayores, 70-90 %, en la precipitación con isopropanol-Ca.

Estos resultados coinciden en señalar que, de los tres alcoholes ensayados en la precipitación, el isopropanol ha resultado ser el más eficaz para distribuir al sodio y al calcio entre el filtrado y el precipitado, respectivamente. Aunque no resulta fácil encontrar una explicación a este hecho, ello puede deberse a la menor cantidad de filtrado retenido por el precipitado de isopropanol-Ca, y puesto que el

sodio se acumula en el filtrado, ello lleva aparejado el que se retenga también menor cantidad de sodio. Paralelamente, la mayor cantidad de calcio en el precipitado de isopropanol-Ca, podría deberse a la menor solubilidad del calcio en isopropanol, que limitaría su concentración en el filtrado. Finalmente, la mayor eficacia del isopropanol para separar el sodio y el calcio en fases diferentes, apoya la decisión de utilizarlo como el alcohol para las precipitaciones (lo que favorecería una posible recuperación de los reactivos) con lo que quedarían establecidas las condiciones de precipitación de la lejía negra en:

Ca: 13,8 g/l_{LN}

Alcohol: isopropanol

Relación isopropanol/LN: 1 l/l_{LN}

3.- OXIDACIÓN DEL PRECIPITADO

3.- OXIDACIÓN DEL PRECIPITADO

3.1.- VIAS DE APROVECHAMIENTO

Como se ha mencionado en la Introducción de la presente Memoria, los derivados de la lignina son los productos más abundantes en las leñías residuales de los procesos de obtención de pastas químicas, tanto alcalinos como ácidos. Dada la importancia de la industria de pasta de papel, esto supone disponer de una materia prima abundante, con características distintas según el origen, poco aprovechada en la actualidad y, por tanto, con un gran potencial para su aprovechamiento en diversas aplicaciones industriales. Las alcaliligninas de los procesos a la sosa y al sulfato, los lignosulfonatos del proceso al sulfito y más recientemente la lignina "organosolv" de las cocciones con disolventes orgánicos son subproductos que genera la industria pastera y que, en la actualidad, son objeto de numerosas investigaciones que buscan ampliar su campo de aplicaciones (Kraltz y col. 1962; Rieche y Redinger, 1963; Kirkman y col., 1986; González y col., 1992a; González y col. 1992b; Rojas y Salager, 1994).

Los lignosulfonatos tienen mayor número de aplicaciones que otros tipos de derivados de lignina, las diferencias con respecto a las alcaliligninas son su mayor peso molecular, su solubilidad en agua y su color menos oscuro. Sin embargo, las alcaliligninas son, con gran diferencia, los derivados de mayor "producción" a nivel mundial (ver producción de pastas en la Tabla 1 de la introducción de esta Memoria), aunque su destino final es mayoritariamente la combustión en los hornos de recuperación. Esta aparente desproporción ha sido una de las causas que han motivado el desarrollo de este trabajo, orientado a la recuperación y transformación de la lignina kraft a compuestos fenólicos de interés industrial.

En el primer capítulo, ya se pasó revista a las aplicaciones de las alcaliligninas que, en su casi totalidad, se emplean sin despolimerizar. Para algunas aplicaciones (aditivos del cemento, dispersantes, etc.), es necesario someter las alcaliligninas a sulfonación, en cuyo caso compiten con los lignosulfonatos, con la ventaja de que además, se puede regular el grado de sulfonación según el destino que se vaya a dar al producto (Bratt, 1979).

El aprovechamiento de las alcaliligninas, como materia prima en la obtención de productos químicos, solo ha encontrado aplicación en la síntesis de sulfuro de dimetilo (Bratt, 1979; Pearl, 1982), que se puede obtener calentando lejía negra concentrada a temperaturas de 200-250 °C en presencia de azufre; su obtención no interfiere en la recuperación de reactivos, ni reduce el poder calorífico de la lejía. Esta producción la inició, en EE.UU., Crown-Zellerbach y parece ser la única comercial hasta este momento. Este producto tiene aplicaciones como disolvente y como intermedio en la producción de dimetil-sulfóxido, también utilizado como disolvente en la obtención de fibras sintéticas.

En otros casos, se ha buscado convertir las lejías negras kraft en productos de bajo peso molecular mediante diversos tratamientos que comprenden

hidrogenación, oxidación, pirólisis y fusión alcalina. A temperaturas de 250-290 °C, y con exceso de álcali y sulfuro, la lignina se degrada y da lugar a fenoles y a ácidos alifáticos. Los principales inconvenientes de estos métodos radican en los bajos rendimientos, la complejidad de la mezcla de productos de reacción y, en ocasiones, en el empleo de catalizadores sensibles al azufre. En algunos casos se ha logrado dirigir la reacción hacia la producción de fenol y benceno, alcanzándose rendimientos elevados de ambos productos (hasta 50 % y 30 %, respectivamente) (Glasser, 1981).

La vainillina es otro producto que se obtiene a partir de un derivado de la lignina (en este caso lignosulfonatos del proceso al sulfito de producción de pastas). ITT Rayonier, Monsanto (EE.UU.) y Rhône Poulenc tienen (o han tenido) fábricas de producción de vainillina por este método.

Actualmente, la vainillina se obtiene a partir de lejías residuales al sulfito de maderas de coníferas. Mediante fermentación se eliminan los azúcares y el efluente se concentra hasta el 12 % en contenido en sólidos. La disolución se hace alcalina, añadiendo cal o hidróxido sódico, la mezcla que resulta se lleva al reactor donde se oxida con aire. Las condiciones de trabajo son objeto de diversas patentes con grandes diferencias entre ellas. De acuerdo a dichas patentes, la presión varía entre 10,5 y 105 Kg/cm² y la temperatura entre 160 y 250 °C, lo que parece poco verosímil. El rendimiento máximo en vainillina depende de la presión parcial del oxígeno dentro del reactor (Bryan, 1954; Fisher y col., 1951); en condiciones adecuadas, el rendimiento en vainillina puede ser hasta de un 20 % sobre la lignina tratada, y la concentración de vainillina a la salida del reactor alrededor de un 1 %. La vainillina se extrae con butanol en contracorriente, y se purifica extrayéndola, a continuación, con una disolución acuosa de dióxido de azufre. De la solución se deja cristalizar la vainillina, que se obtiene con un rendimiento final del 16 % sobre la cantidad de lignina tratada.

La oxidación de lignina de especies frondosas produce, a diferencia de la lignina de coníferas, aldehído siríngico como producto mayoritario. Este producto se diferencia químicamente de la vainillina por poseer dos grupos metoxilo en el anillo bencénico (uno en el caso de la vainillina); sin embargo, sus propiedades y comportamiento químico son similares a las que presenta la vainillina. La estructura del aldehído siríngico se halla presente en compuestos con propiedades terapéuticas y es una materia prima de interés en la industria de síntesis; pese a ello, su producción no se realiza a escala industrial (Pearl, 1982).

El mercado de vainillina lo constituyen la industria alimentaria, la industria farmacéutica, donde se utiliza como intermedio en la síntesis de diversos productos con aplicaciones para combatir la hipertensión (L-metildopa), el síndrome de Parkinson (L-dopa), o infecciones del aparato respiratorio (trimethaprim); y la industria cosmética, que la emplea en la preparación de cremas bronceadoras por su absorción de la radiación ultravioleta. Otras aplicaciones son: herbicidas, inhibidores de la vulcanización, desinfectantes o antiespumantes en aceites lubricantes. Por otra parte, los derivados de la vainillina como el ácido vainillínico y sus ésteres, presentan también diferentes posibilidades de aprovechamiento como conservantes, desinfectantes, productos farmacéuticos o cremas solares. La producción de vainillina va en aumento, y su demanda se calcula que crece a un ritmo del 10 % anual; estimaciones del consumo mundial en 1990 lo sitúan en 12.000 t/año (Clark, 1990), del que la mayor parte se dirige a la industria alimentaria (el 84 %).

En el capítulo anterior, Apartado 2 de esta Memoria, se han establecido las condiciones que permiten recuperar la casi totalidad de la lignina disuelta en las lejías negras. Se consigue así obtener, de una manera sencilla, un producto cuyo destino puede ser la combustión, o bien, puede ser empleado como materia prima en diferentes aplicaciones. La siguiente tarea, y objetivo de esta parte del trabajo,

es conseguir un método de revalorización de la lignina kraft. De todas las posibles vías que se han propuesto para este fin, se ha elegido la oxidación en medio alcalino, que transforma la lignina en compuestos fenólicos de interés para la industria química. A continuación, se hace una revisión de los métodos de oxidación que se han propuesto, con especial atención a los que mantienen inalterada la estructura fenil-propano del polímero. Esta revisión permitirá conocer las variables que afectan al rendimiento y selectividad de los productos, así como los intervalos de condiciones de operación en que debe realizarse la oxidación.

3.1.1.- Oxidación de la lignina

Las reacciones de oxidación de la lignina son muy variadas y dan lugar a un gran número de productos. Para facilitar su estudio, estas reacciones se pueden clasificar en dos grupos, dependiendo de los productos de oxidación:

- a) Oxidación con destrucción del anillo aromático.
- b) Oxidación que conserva el anillo aromático.

Dentro del primer grupo se incluyen oxidantes como permanganato y dicromato en medio ácido, ácido peracético, cloro, dióxido de cloro, hipoclorito sódico o peróxido de hidrógeno. Todos ellos llevan la oxidación de la lignina hasta ácidos de bajo peso molecular y, en algunos casos, dióxido de carbono.

Oxidantes como el nitrobenzeno, algunos óxidos metálicos y el oxígeno se incluyen en el segundo grupo de la clasificación precedente; todos ellos preservan el anillo bencénico de la estructura de la lignina y transcurren en medio alcalino. Entre los productos mayoritarios de estas oxidaciones, se encuentran aldehídos como la vainillina y el aldehído siríngico junto a sus ácidos correspondientes.

La naturaleza de los productos de oxidación que se obtienen puede ser un factor que determine la viabilidad de la reacción. Cada uno de los grupos de oxidantes anteriores da lugar a productos de oxidación muy diferentes entre sí. Los productos que conservan el anillo bencénico suponen solo una ligera modificación de la estructura de la lignina, lo que hace de este polímero un material adecuado para su obtención, que puede competir ventajosamente con otras materias primas. Sin embargo, la rotura del anillo bencénico por los oxidantes del primer grupo, supone modificaciones más profundas que se trasladan a los productos obtenidos. En estos casos, la lignina podría no ser la materia prima más adecuada para su producción, por las diferencias estructurales entre el reactivo y los productos finales.

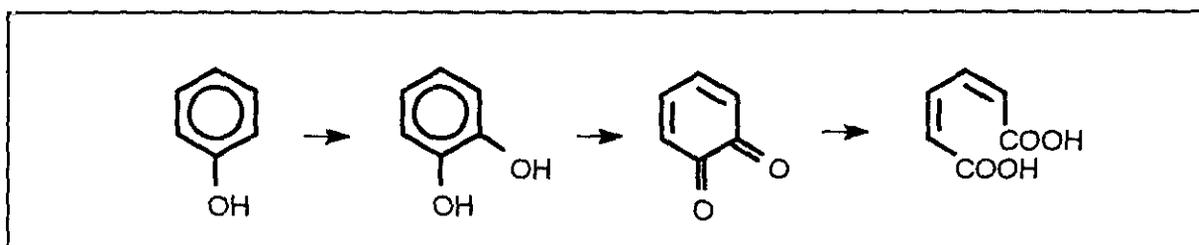
Seguidamente se hace una revisión de las principales reacciones de cada grupo, con especial detenimiento en las reacciones del grupo b), en el que se encuadran las de obtención de vainillina, aldehído siríngico y compuestos relacionados.

3.1.2.- Oxidaciones con destrucción del anillo aromático

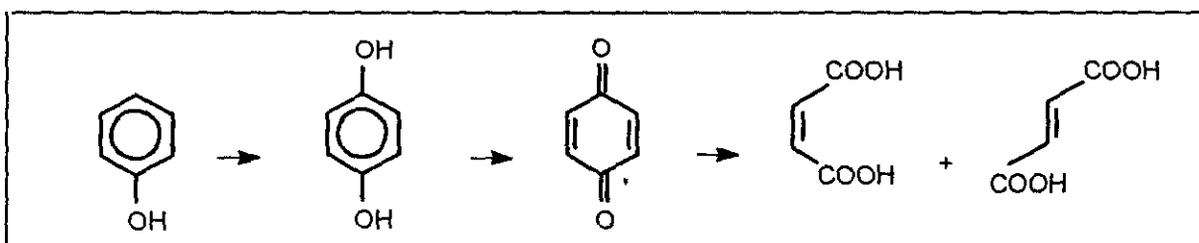
Este tipo de reacciones se lleva a cabo con oxidantes enérgicos, como las **soluciones ácidas de permanganato o de dicromato**, que dan lugar a CO₂ y ácidos dibásicos. Otros reactivos, como ácido peracético, ácido nítrico, cloro, dióxido de cloro, hipoclorito sódico, peróxido de hidrógeno y ozono son más selectivos y se pueden emplear en el aislamiento de holocelulosa y en el blanqueo de pastas.

El **ácido peracético** se puede emplear como un método de aislamiento de holocelulosa y ha demostrado ser eficaz en el blanqueo de pastas, si bien el elevado coste limita su aplicación. La oxidación de compuestos modelo de lignina con ácido peracético (Fries y col., 1952; Ishikawa y col., 1965; Hatakeyama y col.,

1965; Sakai y Kondo, 1966; Lai y Sarkanen, 1968) ha mostrado que los fenoles sufren una reacción de sustitución en posiciones orto o para, que da lugar a catecoles; éstos, a su vez, se transforman en o- o p-quinonas y, finalmente, las o-quinonas en ácido mucónico (ecuación [11]), y las p-quinonas en los ácidos fumárico y maleico (ecuación [12]).



Ecuación [11].- Transformación de fenoles en orto-quinonas

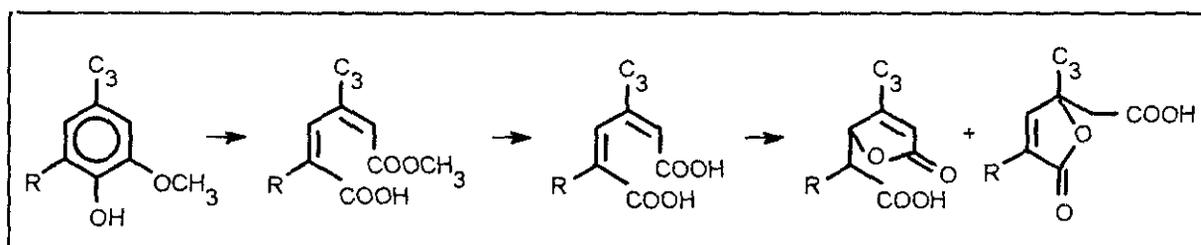


Ecuación [12].- Transformación de fenoles en para-quinonas

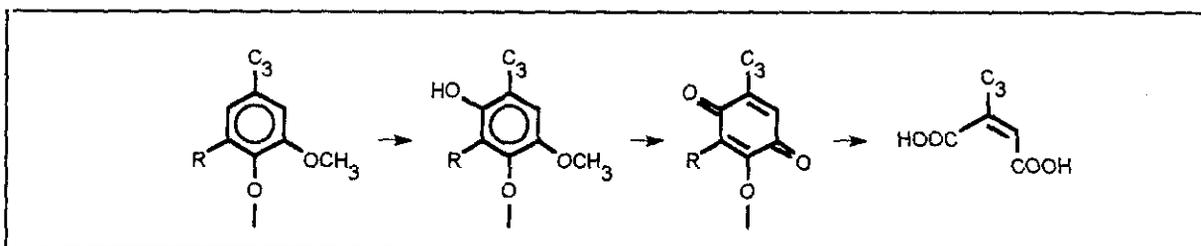
Además de la oxidación en el núcleo aromático, se ha podido observar que en unidades que contienen un grupo hidroxilo o carbonilo en el carbono alfa, la oxidación con ácido peracético a temperaturas entre 25 y 40 °C da lugar a vainillina y ácido vainillínico (Hatakeyama y col., 1965; Ishikawa y col., 1966; Kinoshita y col., 1967).

Sarkanen y Suzuki (1965) en la oxidación de lignina de abeto Douglas *Pseudotsuga taxifolia* Britt. proponen la ruptura del núcleo aromático de la lignina y su degradación a ácidos dibásicos. Para explicar este comportamiento se ha propuesto el siguiente esquema de reacciones:

La secuencia de reacciones [13] es la predominante para las unidades guayacilo con el grupo fenólico libre, mientras que la secuencia [14] tiene lugar en las unidades siringilo y en las unidades guayacilo con el grupo fenólico eterificado. Este mecanismo explica la similitud en los productos de reacción de ligninas de frondosas y de coníferas, ya que los carbonos 4 y 5 del anillo aromático se desprenden de éste para formar probablemente ácido oxálico y/o CO₂ (Poljak, 1948; 1951; 1954).



Ecuación [13].- Reacción de las unidades fenólicas libres



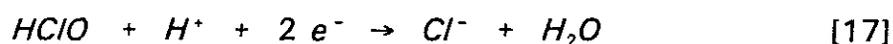
Ecuación [14].- Reacción de las unidades fenólicas eterificadas

La oxidación de la lignina con compuestos clorados (hipoclorito sódico, dióxido de cloro y clorito sódico) es de gran importancia en el blanqueo industrial de pastas y, a escala de laboratorio, en el aislamiento y determinación de holocelulosa.

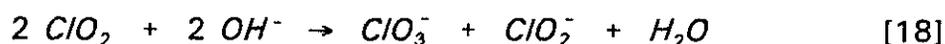
El blanqueo con hipoclorito se realiza a pH 11 o superior, con lo que el ión hipoclorito es la especie predominante y el ácido hipocloroso no supone más del 0,1 %. El estudio de la oxidación de ligninas y de compuestos modelo ha mostrado que tan solo los grupos con un hidroxilo fenólico libre son oxidados por los iones hipoclorito (Richtzenhain y Alfredson, 1953). La oxidación en la cadena lateral se produce cuando en ella se encuentra una insaturación, o un sustituyente oxigenado en el carbono α . La oxidación del núcleo es una reacción muy rápida, mientras que la de la cadena lateral varía con la naturaleza de ésta. El estudio de compuestos modelo ha mostrado que la oxidación del núcleo va precedida por cloración, puesto que casi no hay cloro molecular a este pH, la especie reactiva es el ácido hipocloroso. La oxidación del núcleo transcurre a través de una desmetilación oxidativa con formación de una o-quinona, posterior apertura del anillo para dar lugar a derivados del ácido mucónico y oxidación final a ácidos maleico y oxálico.

La oxidación con hipoclorito empieza en las unidades que poseen un grupo fenólico libre y se desarrolla rápidamente. Una vez roto el enlace alquil-aril éter, continúa en la unidad adyacente, y posiblemente con la oxidación de la cadena lateral. Dado que esta última oxidación es un proceso lento, la oxidación de la lignina transcurre lentamente tras el periodo inicial.

La oxidación con dióxido de cloro es un proceso más complejo debido al número de reacciones que pueden tener lugar (ecuaciones [15], [16], [17]):



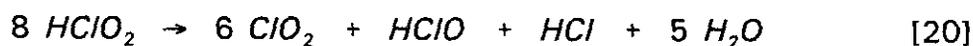
Como muestran las reacciones anteriores, los dos últimos pasos de la reducción ocurren en medio ácido, mientras el primero se produce a pH por encima de 7. En presencia de iones OH^- , el ClO_2 puede sufrir una reacción de dismutación, como la siguiente:



Otra posibilidad, mostrada en la reacción [19], es la oxidación del ácido cloroso por el ácido hipocloroso formado en la reacción:



Además, el ácido hipocloroso se puede formar por la descomposición de clorito en medio ácido, según la reacción [20], con el ácido hipocloroso se produce también dióxido de cloro y ácido clorhídrico:



Así pues, en medio ácido, no solo el dióxido de cloro y el ácido cloroso, sino que también el ácido hipocloroso interviene en la reacción; esto ocurre independien-

temente de que sea el dióxido de cloro o el clorito el agente oxidante de partida. Sin embargo, existen importantes diferencias entre el comportamiento de ambos en la oxidación de lignina. El clorito reacciona lentamente y solo con unidades que posean un grupo fenólico libre (Soila y col., 1962), mientras que el dióxido de cloro, a temperaturas moderadas (60-70 °C), reacciona rápidamente con los grupos fenólicos libres y con los eterificados (Husband y col., 1955; Gionola y Meybeck, 1960; Murphy y col., 1961; Dence y col., 1962; Sarkanen y col., 1962). Las reacciones que se producen son las de desmetilación, apertura de anillo, cloración y formación de o- y p-quinonas, como han mostrado diversos estudios con compuestos modelo (Husband y col., 1955; Dence y col., 1962; Sarkanen y col., 1962).

El peróxido de hidrógeno actúa como electrófilo o nucleófilo, dependiendo del pH del medio. Los ácidos catalizan las reacciones en que el peróxido de hidrógeno actúa como electrófilo; sin embargo, a un pH neutro puede comportarse como electrófilo con un sustrato con carga negativa.

En una solución neutra y a la temperatura ambiente, el H_2O_2 no provoca en la lignina mucha degradación; a temperaturas elevadas, la lignina se degrada y disuelve con formación de los ácidos acético, fórmico, malónico y oxálico (entre otros), causados por la ruptura del anillo aromático. La oxidación en medio ácido es análoga a la producida por el ácido peracético.

3.1.3.- Oxidaciones que conservan el anillo aromático

Este tipo de oxidación conduce principalmente a la formación de compuestos fenólicos. Dentro de este grupo de oxidantes se encuentra el nitrobeneno, algunos óxidos metálicos, el oxígeno y el permanganato si se aplica tras la metilación de la

lignina. En los siguientes apartados se pasa revista a las diferentes posibilidades y condiciones empleadas en la literatura con los distintos oxidantes.

Oxidación de la lignina con Nitrobenceno

La oxidación con nitrobenceno en medio básico se ha empleado para conocer la estructura de la lignina y consiste en una modificación de la técnica de conversión de isoeugenol en vainillina (Schulz, L., 1940). En su aplicación a la lignina o a sus derivados se emplean disoluciones de hidróxido sódico de 1N a 3N, temperaturas de reacción entre 170 y 180 °C y tiempos de 2 a 4 horas. Los principales productos de la oxidación con nitrobenceno dependen del tipo de lignina de partida, la lignina de coníferas produce mayoritariamente vainillina (en adelante se representa como "V"), la lignina de especies frondosas produce aldehído siríngico (en adelante se representa por "S") y cantidades algo inferiores de vainillina, mientras que la lignina de plantas herbáceas produce, junto a los dos aldehídos anteriores, p-hidroxi benzaldehído (en adelante se representa por "PHB"). En todos los casos, los aldehídos están acompañados de cantidades menores de sus ácidos correspondientes; ácido vainillínico ("AV"), ácido siríngico ("AS") y ácido p-hidroxi benzoico. El esquema de estas reacciones se muestra en la Figura 29, en la que puede verse que los tres aldehídos se diferencian exclusivamente en el número de grupos metoxilo.

La información recogida sobre este oxidante de la lignina es abundante, Brauns y Brauns (1960) han recopilado numerosos trabajos hechos sobre una gran variedad de materiales lignocelulósicos, que se han resumido en la Tabla 22. De estas experiencias cabe destacar el elevado rendimiento en vainillina (o vainillina + aldehído siríngico) que se consigue por oxidación con nitrobenceno de la madera o de ligninas poco modificadas, tales como protolignina (término que se emplea para referirse a la lignina tal y como se encuentra en los tejidos de las plantas),

lignina cuoxam, lignina de metanol, o lignina de dioxano. El rendimiento de la oxidación desciende considerablemente desde niveles del 17-27 % en vainillina, hasta el 5-13 %, cuando se emplean derivados de lignina aislados con un tratamiento alcalino a alta temperatura (tiolignina del proceso kraft, alcalilignina, leñas negras kraft o lignina tratada con NaOH a 160-180 °C). Cuando se experimenta con madera o lignina de especies frondosas, se observa un comportamiento similar para el aldehído sirfngico.

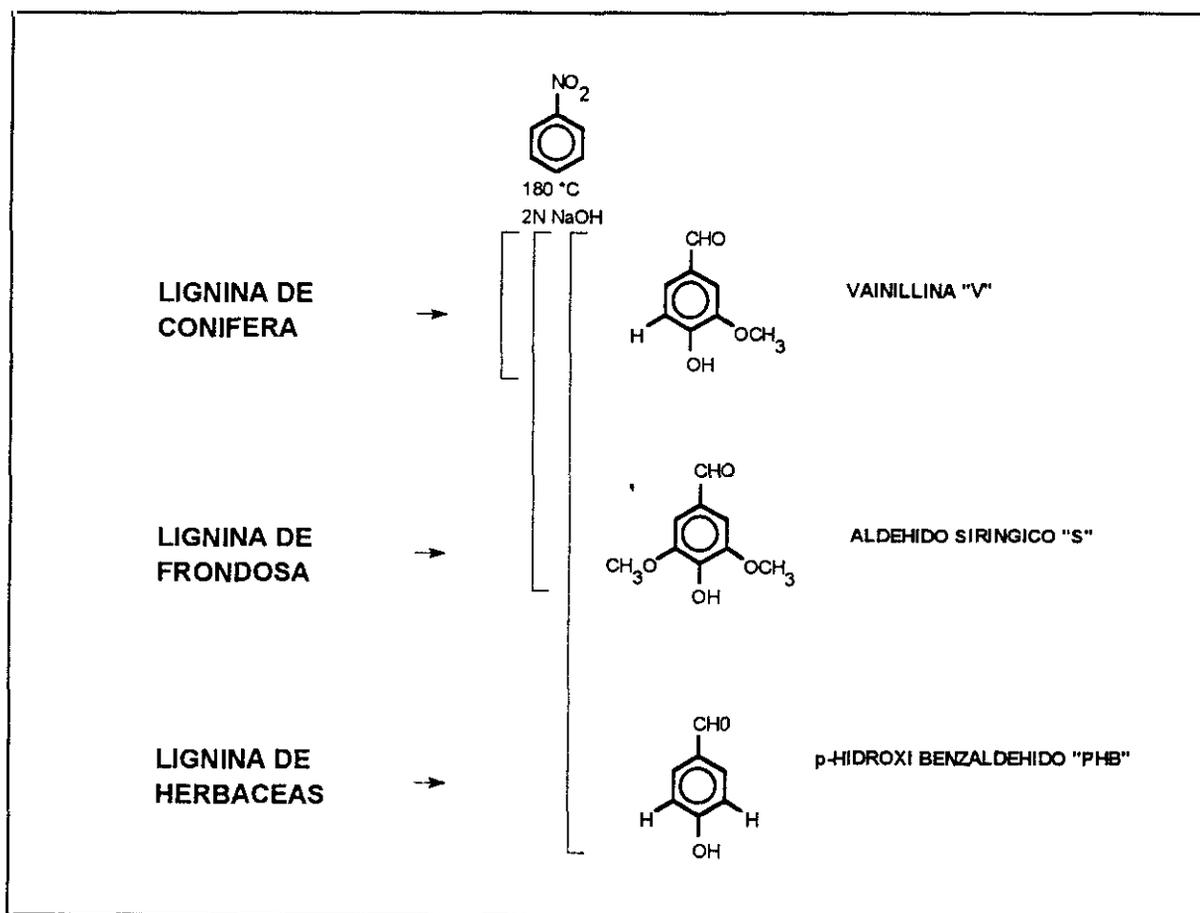


Figura 29.- Aldehídos fenólicos a partir de lignina

El estudio de las variables de la oxidación lo llevó a cabo **Leopold (1952a)** con madera de conífera (*Picea abies L.*). El máximo rendimiento en vainillina (27 %) lo obtuvo en las siguientes condiciones:

Temperatura = 180 °C

Tiempo = 2 horas

Concentración de álcali = 2N

Relación en peso lignina (Klason)/nitrobenceno/álcali = 1/4/40.

Kavanagh y Pepper (1955) realizaron un trabajo similar sobre protolignina de frondosa (*Populus tremuloïdes*), en el que estudiaron el efecto del tiempo y la temperatura de reacción sobre el rendimiento. Para temperaturas de 170 a 180 °C y tiempos de reacción de 2,5 horas obtuvieron rendimientos del 36 % en aldehído siríngico y del 15 % en vainillina.

Kagawa (1970), en un amplio estudio, modifica las variables de la oxidación para conseguir el rendimiento máximo en vainillina. Las oxidaciones se efectuaron sobre madera, lignina de ácido clorhídrico, lejía negra del proceso a la sosa y sobre un precipitado con ácido de esta última. Las diferencias del rendimiento en V son favorables al empleo de madera, con los rendimientos más bajos correspondientes a la lignina precipitada de lejía negra. El estudio de las variables mostró que el rendimiento en V nunca supera el 6 %, y presenta un valor máximo para las condiciones siguientes:

Tiempo de reacción: de 4 horas

Temperatura: 160 °C

Concentración de nitrobenceno: 6 g/g de lignina

Concentración de álcali: 2N de KOH

Volumen de álcali: de 50 a 100 ml/g de lignina

Tabla 22. Oxidación de lignina con nitrobenzeno-álcali. Brauns y Brauns (1960)

Autores	Materia prima	Condiciones	Rendimiento (% sobre lignina)
Kreitsberg y col. (1957)	Tiolignina Protolignina y lignina cuoxam Serrín de conífera	160-170°C 160-170°C 180°C; 2h.; 73% NB; NaOH 8%	5-6% V 18-19% V 19% V
Leopold (1951)	<i>Picea abies L.</i>	180°C; 2h.; 110% NB; NaOH 2N	27,5% V; 4,8% AV; 0,25% PHB
Leopold y Malmstrom (1951)	Especies coníferas y frondosas		26-27% ald. arm. en coníferas 40-47% ald. arm. en frondosas
Bland y col. (1950)	Especies de eucalipto		43,8% S; 9,3% V
Cohen (1949)	Lignina de <i>E. regnans</i> extraída en metanol	150°C	27% de ald. arm.
Pew (1955)	Lignina nativa de picea Madera de picea calentada con NaOH a 160°C		25% V 14% V
Odincove y Kreicberga (1953)	Madera de picea Lignina cuoxam de picea Lignina alcalina de picea Lignina Klason modificada de picea		21,8% V 17,2% V 13,9% V 1,5% V
Fukuda (1950)	Lignina alcalina de pino rojo Tiolignina de pino rojo	180°C; 2h.	10,5% V 6,6% V
Higuchi (1958)	Bambú	160°C; 3h.; NaOH 2N	12,5% S; 8,5% V; 5,5% PHB
Chochieva y Nikitin (1957)	Lignina dioxano de picea Lignina dioxano de roble		22,7% ald. arm. 44,9% ald. arm.
Kavanagh y Pepper (1955)	Protolignina de álamo temblón tratamiento: NaOH 8%; 2,5 h.; 160°C	170-180°C; 2,5 h. (óptimo)	15% V; 36% S rendimientos: 30% menores
Csellak (1951)	Lejía negra kraft (14,5% de lignina)		1,8% AV; 0,3% V
Tachi y Urano (1954)	Protolignina de <i>Cryptomeria japonica</i>	m-Nitrobenzoato sódico 196%; 140°C; 5h.; NaOH 2,5%	10,1% V

La oxidación de la lignina de las lejas negras kraft no ha recibido tanta atención como la de otros tipos de ligninas; **Salomon (1979)** emplea las condiciones de oxidación de **Leopold (1952a)** y las traslada a la oxidación de una lignina kraft obtenida por precipitación con sulfúrico a pH 1,5 de la leja negra de frondosas. Con estas condiciones de trabajo (2 g de lignina; 50 ml NaOH 2N; 180 °C y 2 horas de reacción) varió la relación nitrobenzeno/lignina entre 1,5 y 5 ml/g, y obtuvo los mejores rendimientos de vainillina (2,1 %) con la relación de 1,5 ml/g. Por el contrario, el máximo rendimiento en aldehído siríngico (4,4 %) se obtuvo con la relación de 5 ml/g, aunque las diferencias de rendimiento son escasas en todo el intervalo estudiado. Además de estos dos aldehídos, se obtuvieron cantidades apreciables de sus correspondiente ácidos (1,7 % de ácido siríngico y 0,7 de ácido vainillínico).

Mecanismo de la reacción

Durante la reacción, el nitrobenzeno se reduce a través de una serie de etapas en las que acepta dos electrones en cada paso. Las especies que se forman son nitrosobenceno, fenilhidroxilamina y anilina, como se muestra en la Figura 30.

Este esquema de reacciones en serie, se complica con las reacciones de condensación que pueden tener lugar entre el nitrosobenceno y la fenilhidroxilamina y entre aquél y la anilina (**Chang y Allan, 1971a**). Como resultado de estas reacciones, la lignina se oxida, dando como principales productos aldehídos aromáticos: vainillina en el caso de lignina de coníferas; vainillina y aldehído siríngico con lignina de frondosas y p-hidroxibenzaldehído, más los dos anteriores, si se parte de lignina de herbáceas. Junto a estos productos mayoritarios se obtienen, además, cantidades menores de otros compuestos aromáticos, entre ellos los ácidos carboxílicos correspondientes a estos aldehídos.

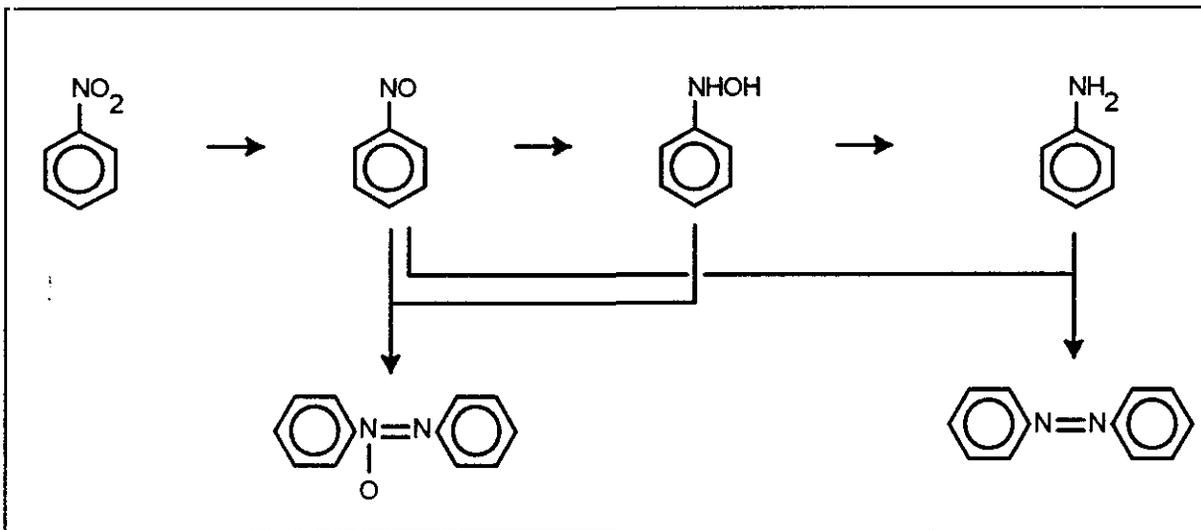


Figura 30.- Productos formados en la reducción del nitrobenzeno

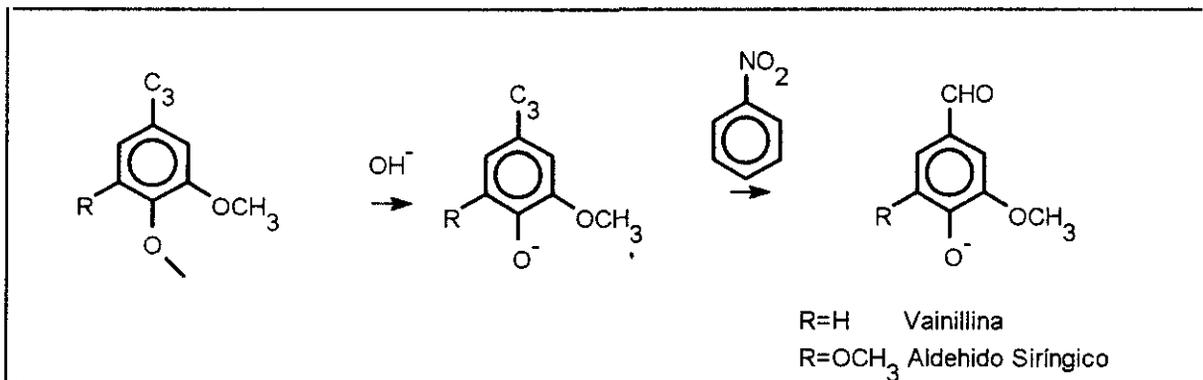


Figura 31.- Esquema de la formación de aldehídos fenólicos a partir de lignina

La oxidación transcurre en dos etapas, en la primera se produce la hidrólisis de los enlaces alquil-aril éter y la consecuente formación de un ión alquil fenolato, junto a modificaciones en la cadena lateral. En el segundo paso, se produce la oxidación de esta cadena, con formación del aldehído aromático, de acuerdo al esquema de la Figura 31.

El estudio de la oxidación de compuestos modelo ha mostrado que la existencia de un grupo hidroxilo fenólico en posición para, con respecto a la cadena lateral, es necesaria para que la reacción tenga lugar. En unidades con un grupo carbonilo en la posición α de la cadena lateral y en aquellas que puedan padecer una reacción de condensación, "reverse aldol" (Wacek y Kratzl, 1948), no es necesario el grupo hidroxilo fenólico, aunque, en ambos casos, los productos de oxidación mayoritarios son ácidos, en lugar de los aldehídos correspondientes.

Otro factor de importancia es la naturaleza de la cadena lateral, que determina el rendimiento y composición de los productos de oxidación. Los trabajos de Leopold (Leopold y Malmström, 1951; Leopold, 1951; Leopold, 1952b; Leopold, 1952c) y Pew (1955) han puesto de manifiesto esta influencia. Estos autores observaron que compuestos modelo con unidades guayacilo y grupos hidroxilo en el carbono α o doble enlace en la posición α - β de la cadena lateral, dieron rendimientos elevados de vainillina (75-90%), mientras que la presencia de un grupo carboxilo en el carbono α , reduce el rendimiento en vainillina y produce cantidades apreciables de ácido vainillínico. Cuando la unidad guayacilo lleva un sustituyente alquil en la posición orto libre del grupo hidroxilo fenólico, el compuesto es más estable, dando menores conversiones que en los casos citados anteriormente. Los dímeros con uniones carbono-carbono entre el anillo aromático y el carbono α son estables en las condiciones de oxidación alcalina con nitrobenzeno.

Oxidación con óxidos metálicos

La oxidación con óxidos metálicos en medio alcalino da como principales productos de oxidación una mezcla de aldehídos y ácidos fenólicos. Los oxidantes más utilizados son los óxidos de cobre (II), de mercurio (II) y de plata; el primero es el oxidante más débil y el último el más energético de los tres. En comparación con la oxidación con nitrobenzeno, el proceso es, en este caso, de transferencia de un solo electrón, aunque los productos de oxidación son similares, con la característica de que no presentan productos de acoplamiento oxidativo (Allan y col., 1969).

Pearl y col. (Pearl y Beyer, 1959; Pearl y Beyer, 1961; Pearl y col., 1961) emplearon óxido de plata en la oxidación de lignosulfonatos, calentando en una suspensión alcalina a la temperatura de 105 °C. El compuesto más abundante en los productos es el ácido vainillínico (o el ácido siríngico, según se emplee lignosulfonatos de coníferas o de frondosas).

El óxido de mercurio (II) da mezclas de aldehídos y ácidos como principales productos de oxidación, alcanzándose rendimientos globales de 30 % con lignosulfonatos de coníferas (Pearl, 1949; Davis y col. 1955). Otros óxidos, como los de vanadio, cromo y níquel, se han empleado también como oxidantes (Chang y Allan, 1971b) aunque con escaso éxito.

El óxido de cobre (II) es más suave que los óxidos de plata y mercurio, el potencial de oxidación es importante ya que un oxidante suave favorece las reacciones de acoplamiento, mientras que otro muy energético llevará la oxidación hasta los ácidos. Como reactivo para esta oxidación se emplea con frecuencia el sulfato de cobre (II), que al calentar en el medio básico, en que se produce la reacción con la lignina, da lugar a un precipitado negro de hidróxido de cobre (II)

(óxido de cobre (II) si se descuenta una molécula de agua). El CuO como oxidante de lignina fue empleado por primera vez por **Pearl (1942)**, que realizó una extensa labor en el estudio de la oxidación de lignosulfonatos. Los productos de oxidación de lignina de coníferas son similares a los obtenidos con nitrobenceno, aunque con mayor rendimiento en ácido vainillínico y acetoguayacona, en detrimento del rendimiento en vainillina (**Pearl y Beyer, 1950; Pepper y col., 1967**). En lignina de frondosas, se observa un comportamiento similar para el aldehído siríngico y sus derivados (**Pearl y Beyer, 1959; Pearl y col., 1961**). Este diferente comportamiento se explica por el hecho de que la acetoguayacona y la acetosiringona son estables en las condiciones de reacción con CuO (**Pepper y col., 1967**), mientras que no lo son con el nitrobenceno. Otra diferencia con el nitrobenceno es la presencia, en los productos de reacción, de tres nuevos productos (4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetoxi chalcona, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetoxi bencil y 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetoxi benzofenona) que se hayan en proporciones muy reducidas (0,1%).

Si bien el óxido de cobre consigue menores rendimientos en aldehídos que el nitrobenceno, presenta otras ventajas, tales como son la de no dar lugar a subproductos orgánicos de reducción (que dificultan la separación de productos) y la de poder recuperarse casi en su totalidad (90-98 %) (**Pearl, 1942; Sokolova y col., 1957; Pushkareva y Grigorev, 1958**).

Brauns y Brauns (1960) llevaron a cabo una amplia revisión de los trabajos de oxidación de lignina con óxidos metálicos que se ha resumido en la Tabla 23. Como puede apreciarse, los rendimientos de la oxidación de lignina con compuestos de cobre son inferiores a los que se logran con nitrobenceno, y al igual que con éste, el rendimiento en vainillina disminuye considerablemente si, como materia prima, se emplea la lignina obtenida por hidrólisis.

Tabla 23. Oxidación de lignina con óxido de cobre-álcali. Brauns y Brauns (1960)

Autores	Materia prima	Condiciones	Rendimiento (% sobre lignina)
Ishikawa y Nakayima (1954)	Lignina nativa de <i>Criptomeria japonica</i> Lignina Klason de <i>Criptomeria japonica</i> Lignina periodato de <i>Criptomeria japonica</i> Lignina de fenol de <i>Criptomeria japonica</i>	160°C; 4h; NaOH:2,5N; Cu/LIG:4 mol/mol	17% V; 1,5% AV 11% V; 1,4% AV 18% V; 1,4% AV 8,6% V; 1,0% AV
Matsumae y col. (1951)	Madera de <i>Abies sachalinensis</i>	160°C; 1-3h; NaOH:2,4N; Cu/LIG:4 mol/mol	20% ald.
Freudenberg	Madera de picea		7,3% V
Pushkareva y Grigorev (1958)	Madera de picea y pino Lignina de hidrólisis	160-180°C; 2-2,5h; NaOH: 2-2,5N	14-20% V 2-3% V
Ishikawa (1953)	Protolignina Lignina Klason Lignina de alcohol		7,8% V; 0,5% AV 10% V; 0,5% AV 7,4% V; 0,7% AV
Sokolova y col. (1957)	Lejía negra al sulfato	Cu(OH) ₂ /LIG 3:1	13% V

Experimentos realizados por **Pearl (1950)** sobre lejías al sulfito de coníferas le sirvieron para establecer unas condiciones de tratamiento con el fin de hacer máximo el rendimiento en vainillina. Estas condiciones son las siguientes:

Relación álcali/lignina: 13 (mol/mol)

Relación Cu(OH)_2 /lignina: 14 (mol/mol)

Temperatura: 170-190 °C

Tiempo de reacción: 2 horas

Pepper y Karapally (1972) oxidaron madera de conífera (*Picea glauca* Moench Voss) y lignina dioxano en las condiciones descritas previamente (**Pepper y col., 1967**). Obtuvieron mayor rendimiento a partir de madera que a partir de lignina dioxano (14,7 % V frente a 9,4 % V) y, al estudiar el efecto de la concentración de álcali y de la cantidad de oxidante (Cu(OH)_2), encontraron el máximo rendimiento (14,7 % V) para una concentración 2N de NaOH y para una relación Cu(OH)_2 /LIG de 4,7 (g/g).

En la oxidación de la lignina con compuestos de cobre se encuentra muy poca información sobre la oxidación de lignina del proceso kraft. En uno de estos escasos trabajos, **Salomon (1979)** se basó en las condiciones de **Pearl y Beyer (1950)** para oxidar una lignina procedente de la precipitación con H_2SO_4 , a pH 1,5, de lejías negras kraft de especies frondosas. En estas oxidaciones, varió la relación CuO/LIG de 3,8 (mol/mol) a 13,8 (mol/mol) y estudió su influencia sobre el rendimiento en aldehídos fenólicos, con el resto de variables fijadas: temperatura: 170 °C, tiempo: 2 horas; NaOH/LIG : 10 (mol/mol); $[\text{NaOH}] = 2\text{N}$. Una relación $\text{CuO/LIG} = 10,1$ (mol/mol) proporciona el máximo rendimiento en aldehído siríngico, que, sin embargo, es solo del 2,3 %, muy inferior al que otros autores han obtenido a partir de otras preparaciones de lignina (ver Tabla 23) y en particular al que obtuvieron **Sokolova y col. (1957)** a partir de lejías negras kraft (13 % en V).

Mecanismo de la oxidación

La oxidación de la lignina se inicia con la formación de un radical libre fenoxi, estabilizado por resonancia. Antes de producirse un acoplamiento entre dos radicales puede producirse la cesión de un electrón desde el radical a una molécula de CuO, con formación de un intermedio quinónico, como se muestra en la Figura 32, para dar lugar a vainillina.

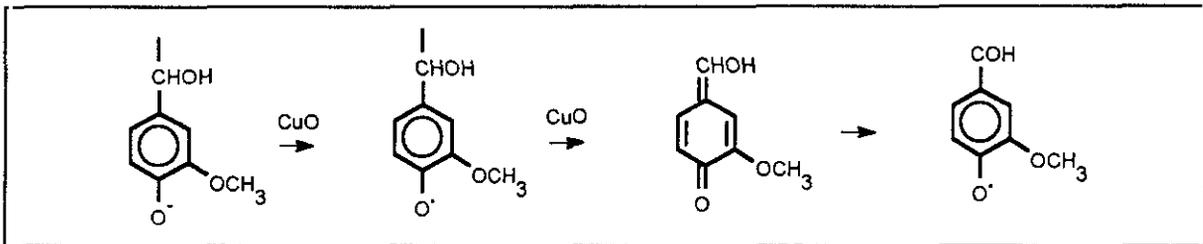


Figura 32.- Oxidación de la lignina con CuO a aldehídos fenólicos

En la oxidación de compuestos fenólicos por óxidos metálicos van a darse dos reacciones competitivas: la pérdida del segundo electrón y el acoplamiento de dos radicales, estas reacciones tienen en común el primer paso, en el que se produce el radical fenoxi. La velocidad de la reacción de acoplamiento es de segundo orden, de acuerdo a:

$$V_{scop} = K_{scop} [Rad]^2 \quad [21]$$

De manera análoga, la velocidad con la que transcurre la segunda etapa de la reacción de oxidación es también de segundo orden, ahora dependiendo de las concentraciones de radicales y de óxido:

$$V_{ox} = K_{ox} [Rad] [CuO] \quad [22]$$

Dado que el radical fenoxi es una especie mucho menos estable que el ión fenolato, el primer paso de la reacción (oxidación de fenolato a radical fenoxi) es mucho más lento que la cesión de un segundo electrón a la molécula de CuO, o que el acoplamiento de dos radicales. En consecuencia, este paso es la etapa controlante de la velocidad global de la reacción y las concentraciones del radical van a ser siempre muy bajas (la velocidad de desaparición es mucho mayor que la de su formación), esta baja concentración hace que, de acuerdo con las ecuaciones [21] y [22], la velocidad de acoplamiento sea mucho menor que la de oxidación. Por otra parte, la reacción de acoplamiento de dos radicales tiene una baja energía de activación, mientras que la de transferencia del electrón tiene una energía algo más elevada. Por este hecho, al aumentar la temperatura se aumenta la velocidad de transferencia del electrón, sin apenas alterar la velocidad del acoplamiento de radicales, con lo que se puede minimizar esta última reacción empleando un gran exceso de óxido a temperaturas elevadas, lo que concuerda con los rendimientos encontrados (Chang y Allan, 1971c).

Oxidación con oxígeno

En medio alcalino, el oxígeno oxida a la lignina incluso a temperatura ambiente. Es un hecho conocido que en estas condiciones y tras tratamiento prolongado, una parte de la lignina se disuelve con pérdida de grupos metoxilo (Schrader, 1920). A temperaturas más altas (200 °C) y presiones de oxígeno elevadas (55 atm.), la lignina aislada con una disolución acuosa de HCl, se disuelve completamente en el medio de reacción, originando mayoritariamente ácidos carboxílicos (oxálico, fórmico y bencenopentacarboxílico) (Fisher y col., 1920; 1921). En condiciones más suaves, Lautsch y col. (1940) obtuvieron vainillina por oxidación con aire de lignosulfonatos de madera de picea, logrando rendimientos

de hasta un 10 %. Este hecho ha sido después el fundamento de la producción industrial de vainillina a partir de lejías residuales al sulfito. La oxidación de lignina por oxígeno tiene también aplicación industrial en el blanqueo de pastas de celulosa. Desde 1970, momento en que aparece la primera planta comercial, el oxígeno ha supuesto una alternativa no contaminante a los compuestos clorados, cuyo uso como agentes de blanqueo está en retroceso.

En la obtención de vainillina y de aldehído siríngico, algunos autores (**Pearl y Beyer, 1966; Kagawa y Rokugawa, 1971; Salomon, 1979**) han considerado la posibilidad de emplear alcaliligninas como materia prima de la oxidación.

Kagawa y Rokugawa (1971) emplearon como materia prima lejías negras de la cocción a la sosa de coníferas y, como oxidante, aire en lugar de oxígeno puro. En la oxidación estudiaron la influencia de las siguientes variables: tiempo de reacción, temperatura y presión de aire. Los rendimientos en vainillina más elevados se presentan cuando la temperatura es 160 °C, el tiempo 4 horas y la presión de aire 5 Kg/cm². Sin embargo, el estudio se realizó fijando dos de las variables y variando la restante, con lo que no tienen en consideración la posible interacción entre dos variables y su influencia sobre el rendimiento en vainillina. Este último alcanza, en las condiciones óptimas, un 6% sobre la lignina introducida al reactor, lo que sorprendentemente supone un resultado similar al que estos autores consiguen en la oxidación con nitrobenzeno (**Kagawa, 1970**).

Salomon (1979), en un estudio similar al anterior, estudió la influencia de la temperatura, la concentración de NaOH y la presión parcial de oxígeno. Aunque en este caso se oxida una lignina kraft de especies frondosas, obtenida por precipitación de lejías negras de origen industrial, y el oxidante que se emplea es oxígeno puro. Los experimentos fueron hechos añadiendo el oxígeno de una sola vez, en discontinuo, al alcanzarse la temperatura de reacción. Los intervalos de las

variables fueron de 120 a 200 °C para la temperatura, de 2 a 4 N para la concentración de hidróxido sódico y de 8 a 13 atmósferas para la presión de oxígeno. Los rendimientos en aldehídos fueron bajos, 2 % en S y 1,2 % en V, y se obtuvieron en el rango superior de temperaturas (de 160 a 200 °C), con presiones de oxígeno de 8 atm. y concentración de NaOH de 2 a 3 N. Los máximos rendimientos en los ácidos AS y AV están cercanos al 1 % y se obtienen para valores intermedios de las tres variables. En otros experimentos de este mismo trabajo, se introdujo el oxígeno continuamente al reactor, en este caso, no se observaron diferencias importantes de rendimientos con los resultados anteriores. Es de destacar las diferencias en los rendimientos que existen entre este trabajo y el citado con anterioridad (Kagawa y Rokugawa, 1971), 3,2 % en V+S frente a 6 % en V, siendo las condiciones de la oxidación casi idénticas.

En un estudio encaminado al aprovechamiento de residuos forestales y de serrería, Dardelet y col. (1985a) oxidaron con oxígeno en medio alcalino serrín procedente de una mezcla de especies frondosas con intención de obtener aldehído siríngico y vainillina. Estudiaron la influencia de las variables y parámetros de la oxidación sobre el rendimiento en aldehídos, encontrando como condiciones óptimas: $T = 150$ °C, $P_{O_2} = 1$ bar, concentración de NaOH de 2 a 3 N, tiempo de reacción de 1 a 1,5 horas. Los rendimientos alcanzados fueron: de 7 a 8,5 % de aldehído siríngico y de 4,5 a 6 % de vainillina.

Como complemento a esta experimentación, Dardelet y col. (1985b) estudiaron, en un trabajo posterior, la estabilidad de la vainillina y el aldehído siríngico en el sistema oxígeno-NaOH bajo diferentes condiciones de oxidación. Tras estudiar el efecto de la temperatura, tiempo de reacción, concentración de NaOH y de la adición de catalizadores, concluyeron que la variable más importante en la estabilidad de los aldehídos es la temperatura. Además, comprobaron que el aldehído siríngico es mucho menos estable que la vainillina y solamente a

temperaturas inferiores a 120 °C, tiempos de reacción de menos de 30 minutos y con concentraciones de NaOH entre 0,5 y 0,1 N, se tienen las condiciones que permiten una estabilidad aceptable del aldehído siríntrico. El último factor que consideraron fué la presencia de catalizadores en el sistema O₂-NaOH, los autores destacaron la influencia negativa del Cu²⁺ sobre la estabilidad de los aldehídos.

Mecanismo de la oxidación

El oxígeno molecular en su reacción con la lignina da lugar a las especies que se muestran en el esquema de reacciones de la Figura 33 (Norin, 1971). Las especies moleculares e iónicas que se producen son oxidantes suaves y específicos, mientras que los radicales formados son oxidantes fuertes y, por tanto, poco específicos.

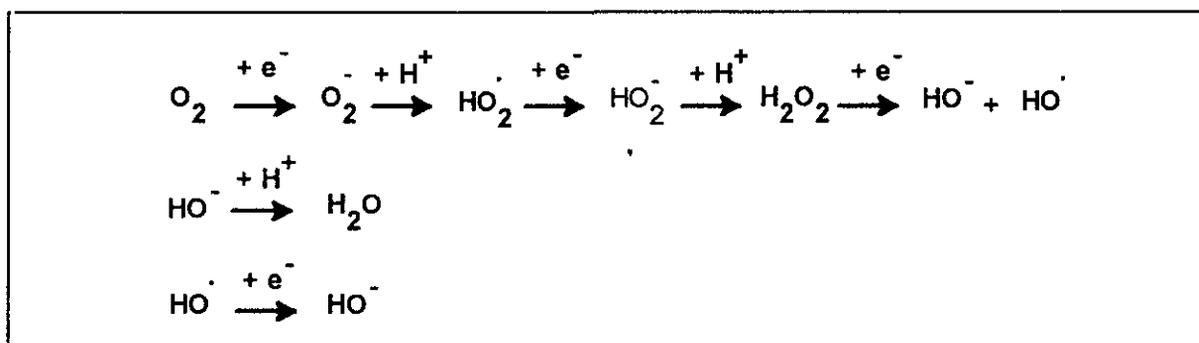


Figura 33.- Especies químicas que aparecen en la oxidación con oxígeno

El medio básico proporciona los grupos fenolato con los que comienza la oxidación. Estos grupos proceden de la hidrólisis alcalina de enlaces alquil-aril éter entre las unidades de la lignina, a través de dos etapas sucesivas de transferencia de un electrón, se obtiene vainillina. El primer paso en este mecanismo es la

oxidación por el oxígeno disuelto de un grupo fenolato a un radical fenoxi (Dardelet y col., 1985a), durante la reacción este radical se puede formar también por la acción de los radicales HO• y O• (Lachenal, 1976). Dicho radical fenoxi queda estabilizado por resonancia dando lugar a las formas (I), (II), (III) y (IV) de la Figura 34. Cuando exista un doble enlace entre los carbonos α y β de la cadena lateral, se obtiene además la forma (V), a continuación se produce el acoplamiento de este radical con el radical peroxi (HOO•), con formación de un intermedio endoperóxido inestable que da lugar al aldehído.

Además de esta reacción, se producen otras que disminuyen el rendimiento en aldehídos, entre ellas las siguientes:

a) Formación de hidroperóxidos

Existen diferentes posibilidades, aunque en todos los casos el hidroperóxido se transforma en quinona, que continúa oxidándose hasta ácidos carboxílicos de bajo peso molecular. La adición del radical peroxi en la posición 3 da lugar a una o-quinona (Kratzl y col., 1974); otra posible evolución del hidroperóxido es la formación de un endoperóxido (Eckert y col., 1973); en ambos casos la oxidación continúa hasta ácidos carboxílicos. Ambas posibilidades se esquematizan en las Figuras 35 y 36.

Cuando el radical peroxi se adiciona en la posición 1, se produce el desplazamiento de la cadena lateral. Este hecho fue observado en compuestos modelo conteniendo un grupo carbonil o carbinol en el carbono α (Kratzl y col., 1967). El mecanismo propuesto (Kratzl y col., 1974) se muestra en la Figura 37. Al igual que ocurre con las o-quinonas, las p-quinonas continúan su oxidación hasta ácidos carboxílicos.

Otro tipo de reacciones que pueden darse son las condensaciones. En el caso de unidades de tipo guayacilo, el modo predominante de acoplamiento es en posiciones 5-5 (Kratzl y col., 1966).

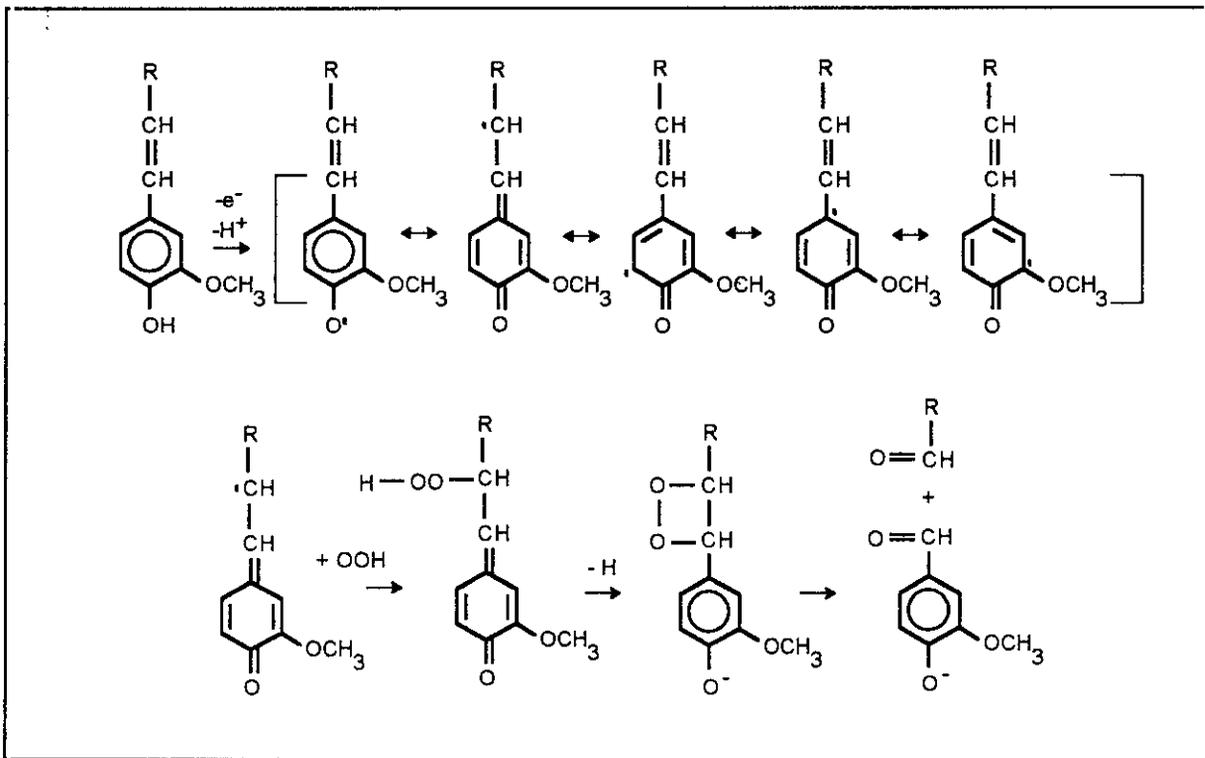


Figura 34.- Oxidación con oxígeno a aldehídos fenólicos

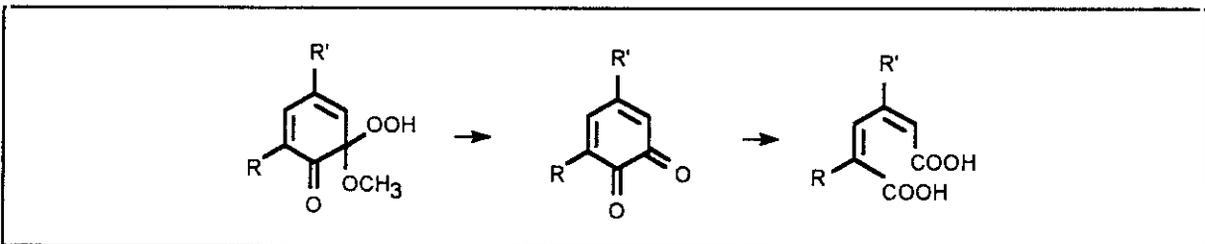


Figura 35.- Oxidación con oxígeno a orto-quinonas

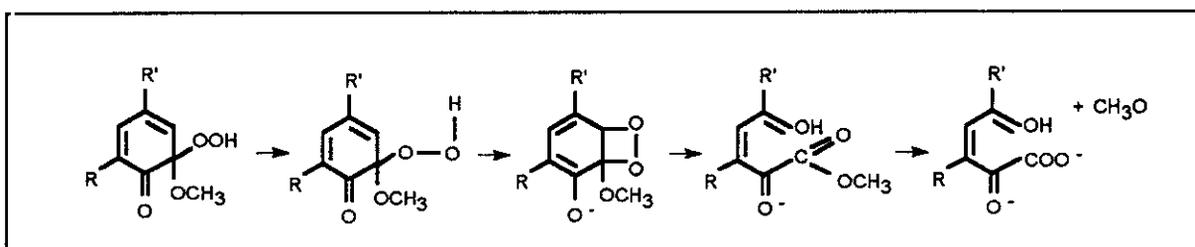


Figura 36.- Formación de endoperóxidos en la oxidación con el oxígeno

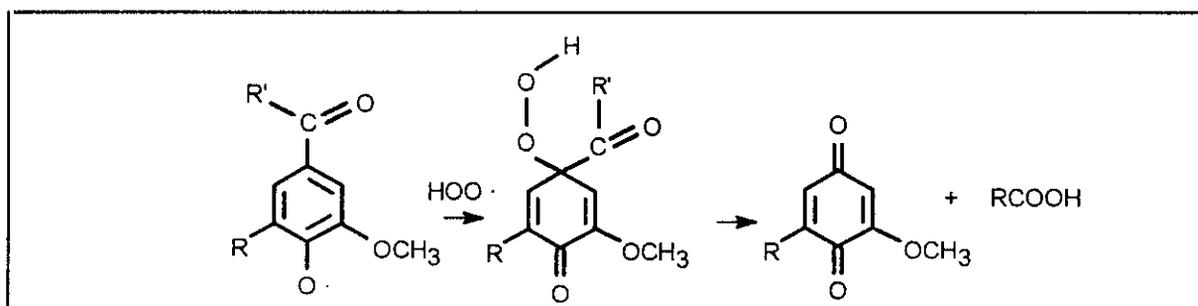


Figura 37.- Desplazamiento de la cadena lateral por el radical peroxi

3.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El precipitado obtenido en la etapa anterior, cuyo estudio se ha descrito en el Apartado 2, una vez separado, se va a someter a oxidación en medio alcalino para la obtención de productos químicos de valor comercial (vainillina y aldehído siríngico). Las variables que afectan al rendimiento y selectividad en los productos, de acuerdo a lo descrito en el Apartado 3.1., son: tipo de oxidante, concentración de oxidante, pH, temperatura de reacción y tiempo de reacción.

La materia prima de la oxidación se ha seleccionado teniendo en consideración los resultados de la etapa previa de precipitación. Para ello, con las condiciones de precipitación óptimas para recuperar la lignina, se ha tratado un volumen de lejía negra industrial tal que permite disponer de la lignina necesaria para las oxidaciones. Como se ha visto con anterioridad, la precipitación de lejías negras con calcio en una proporción de 1,72 g de Ca/100 ml de LN recupera la práctica totalidad de la lignina disuelta (junto a otras sustancias presentes en la lejía). Además, si la sal de calcio va disuelta en alcohol, el precipitado que se forma es mucho más fácil de separar por filtración, aunque el rendimiento en lignina que se consigue no cambia significativamente, ni con la cantidad de alcohol, ni con el tipo de alcohol utilizado.

Una vez obtenido el precipitado necesario para las oxidaciones, éste se deja secar a la temperatura ambiente durante dos semanas y se disgrega hasta conseguir un tamaño homogéneo y que permite disolverlo con facilidad. Después de estas operaciones, se analiza el precipitado para conocer su contenido en humedad, cenizas, lignina y grupos metoxilo.

Para la realización de un experimento de oxidación, el precipitado se redisuelve en una solución de hidróxido sódico. Una vez disuelto, la lejía que

resulta, se somete a oxidación en un reactor a presión, donde primero se lleva a la temperatura de reacción y una vez que se estabiliza en este valor, se introduce un agente oxidante. La evolución del sistema se sigue tomando muestras a diferentes tiempos.

Los oxidantes que se han probado son: nitrobenzeno, sulfato de cobre y oxígeno. En cada caso, se han considerado tres variables: concentración de oxidante, valor del pH (concentración de hidróxido sódico) y temperatura, estudiando cada variable a tres niveles.

Aunque en la bibliografía no se ha encontrado mucha información sobre este tema, la información recogida coincide al señalar los intervalos de las variables más convenientes para un buen rendimiento en vainillina. Estos valores se sitúan en torno a 180 °C para la temperatura, pues al rebasar los 200 °C se provoca la desmetilación de la lignina y la vainillina, con el correspondiente descenso en el rendimiento de este producto. La oxidación se lleva a cabo siempre en medio alcalino, pero un exceso de álcali puede favorecer la transformación de la lignina y vainillina a ácidos carboxílicos de bajo peso molecular a causa de la ruptura del anillo aromático (Dardelet y col, 1985b). Se va a trabajar pues a concentraciones de NaOH de un 8 % (2N) o inferiores. Los tiempos de reacción están en torno a dos horas.

El nitrobenzeno es un producto caro y tóxico, lo que dificulta su empleo a gran escala. Es, sin embargo, el oxidante más específico para la transformación de lignina en vainillina (y aldehído siríngico, según su origen), lo que ha llevado a utilizarlo como método para evaluar la relación de grupos guayacilo/siringilo en lignina de frondosas (Obst y Landucci, 1986). Este hecho se ha aprovechado para determinar el máximo rendimiento que cabe esperar en la oxidación de lignina, y que vendrá determinado por el que se produce oxidando con nitrobenzeno en las

mismas condiciones. Por ello, se han variado las condiciones de oxidación con nitrobenzeno para abarcar los valores de las variables que se van a emplear en la oxidación de lignina con otros oxidantes, óxido de cobre y oxígeno.

El óxido de cobre es, entre los óxidos metálicos, el más selectivo para la obtención de aldehídos fenólicos a partir de lignina, mientras que los óxidos de plata y de mercurio producen mayoritariamente ácidos. El sulfato de cobre (II) se emplea frecuentemente en lugar del óxido (o hidróxido) de cobre (II), que en las condiciones en que se produce la reacción (de 160 a 190 °C y de 1N a 3N de NaOH), se transforma en hidróxido de cobre, insoluble en el medio. Así pues, la oxidación se va a realizar añadiendo una disolución de sulfato de cobre como agente oxidante.

El tercer agente ensayado ha sido el oxígeno molecular. Su empleo como oxidante de la lignina es conocido, sobre todo por sus aplicaciones en el blanqueo de pastas de celulosa, en el que reemplaza al cloro y a sus compuestos para reducir las cargas contaminantes de los efluentes. Su aplicación a la obtención de productos químicos de la lignina se limita a la oxidación de lignosulfonatos a vainillina, aunque, en este caso, se ha empleado aire en lugar de oxígeno.

Por último, se ha probado el posible efecto catalítico de algunos metales de transición en la oxidación de la lignina con oxígeno. Se han elegido sales de cobre (II) y de cobalto (III), que se emplean en la oxidación de fenoles, y catalizadores de uso industrial. Las sales de cobalto que se probaron fueron el cloruro de cobalto, insoluble en álcali y Salen Co (II) (bis-saliciliden-etilendiamina), soluble en álcali, lo que va a permitir estudiar los posibles casos de catálisis heterogénea y homogénea, respectivamente.

3.2.1.- Instalación Experimental

Reactor y accesorios: Las oxidaciones se han realizado en un reactor de acero inoxidable "Burton Corblin" de 1 l de capacidad, provisto de calefacción eléctrica, agitación, toma de muestras, serpentín de refrigeración, dos entradas/salidas de reactivos/productos, medida de presión, medida de temperatura y controlador de la temperatura. La Figura 38 muestra un esquema del reactor.

La calefacción del reactor se lleva a cabo con un grupo de resistencias eléctricas dispuestas en una camisa, adosada coaxialmente a la vasija. Un controlador de temperatura regula la intensidad de la calefacción; en base a la señal recibida de un termopar tipo K situado entre el reactor y la camisa de calefacción. La medida de la temperatura en el reactor se ha realizado insertando un termopar de crómel-alúmel en una vaina dispuesta a tal efecto y que está conectado a un termómetro de lectura digital "Fluke".

El sistema de agitación está formado por un rotor, fijado a la tapa del reactor, que consiste en un eje vertical provisto de paletas, y unos deflectores adosados a la pared interna del vaso. El rotor es accionado mediante una turbina de aire comprimido, y se regula situando un manorreductor a la entrada de la misma. El número de revoluciones se mide mediante un tacómetro magnético acoplado al eje del agitador.

El reactor está provisto de una toma de muestras, que consiste en un tubo de acero inoxidable (diámetro 1/4") que, desde el fondo de la vasija, sale al exterior, donde una llave abre o cierra el paso del producto. La salida de esta llave está conectada a una llave de tres vías, esta última se conecta por un extremo a un refrigerante abierto a la atmósfera y en el otro se sitúa el recipiente donde se almacenan las muestras. Esto permite que, al abrir la primera llave, se pueda

refrigerar el producto, y una vez frío, cerrar la primera llave y abrir la llave de tres vías para recoger el producto y almacenarlo para su análisis.

La instalación se ha completado con un dispositivo para la introducción del oxidante en el momento en que se alcanza la temperatura de trabajo. Se desea también que la adición del oxidante provoque las menores perturbaciones posibles en el sistema, para lo que se necesita introducirlo a una temperatura cercana a la temperatura de trabajo.

En el caso de utilizar oxígeno (o aire) en la oxidación, éste se alimenta en régimen continuo al reactor, lo que supone modificar considerablemente la instalación con respecto a los demás oxidantes. Su baja solubilidad en el medio en que ocurre la reacción, hace necesario favorecer la dispersión del gas en dicho medio, por lo que el oxígeno se introduce al reactor por el extremo del agitador. A continuación se detallan las modificaciones necesarias en cada caso.

Oxidación con nitrobenceno y cobre: Para oxidantes líquidos (nitrobenceno o disolución de SO_4Cu), se ha instalado sobre el reactor un depósito de acero inoxidable, cerrado y calorifugado, conectado al reactor mediante un tubo de acero inoxidable (diámetro 1/4") en el que se ha insertado una llave de paso. El depósito se cierra mediante una tapa roscada, en cuya parte superior, una válvula regula la entrada de un gas inerte a presión (N_2) que fuerce la entrada del oxidante al reactor cuando de comienzo la reacción. La Figura 39 muestra el esquema de la instalación.

Oxidación con oxígeno/aire: Cuando el oxidante es oxígeno o aire, la instalación se modifica considerablemente en relación a la oxidación con líquidos, en la Figura 40 se muestra el esquema de la nueva instalación. El oxígeno llega al reactor de una botella de gas a presión a través de una conducción de 1/8" y se

introduce al reactor por la entrada situada en el eje del agitador, esto garantiza una buena mezcla con la fase líquida. Para mantener en el reactor una corriente continua de oxígeno, se instala en la salida del reactor una válvula de aguja que fija la presión de trabajo. Para evitar la salida de vapores junto con los gases incondensables, se coloca un refrigerante de acero inoxidable inmediatamente antes de esta válvula, los condensados del refrigerante se devuelven al reactor por la entrada e.

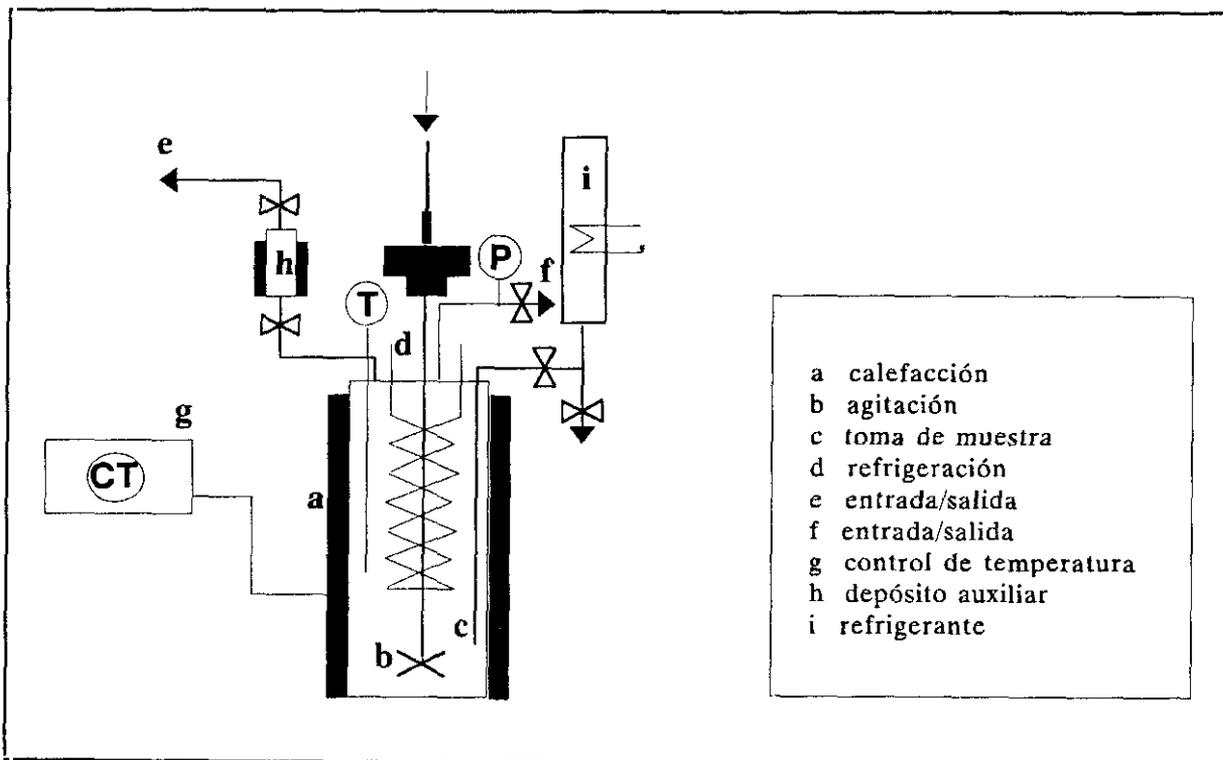


Figura 38.- Esquema del reactor

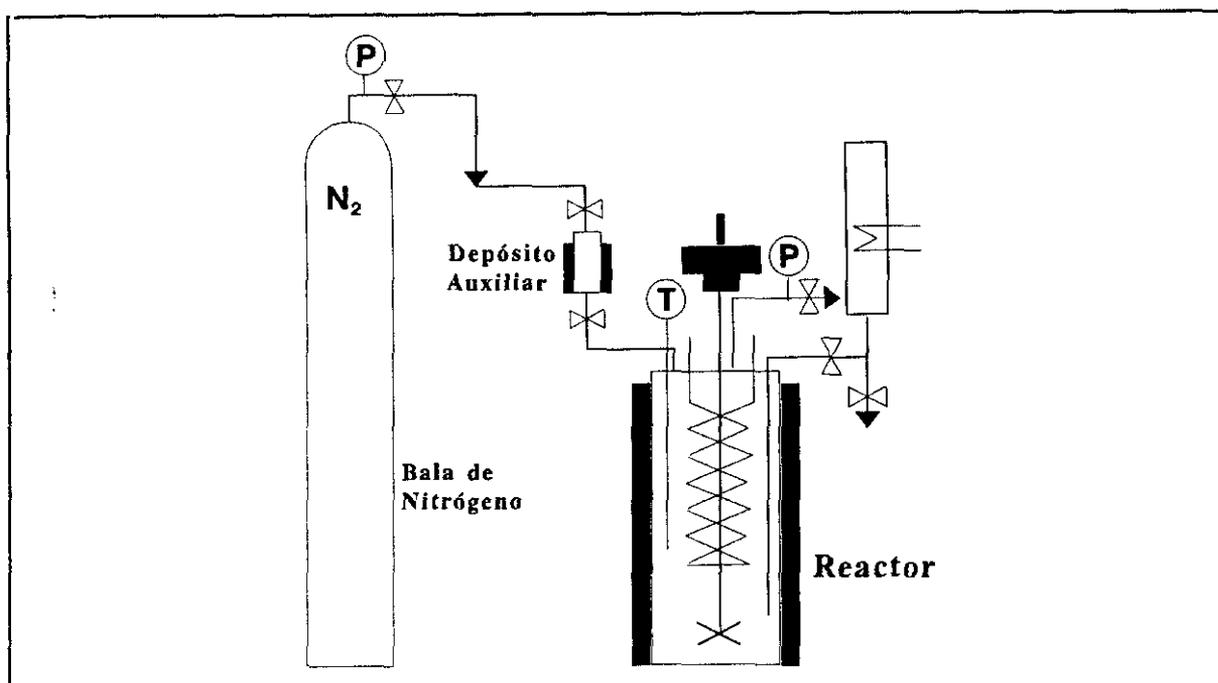


Figura 39.- Instalación para la oxidación con Nitrobenceno o con CuO

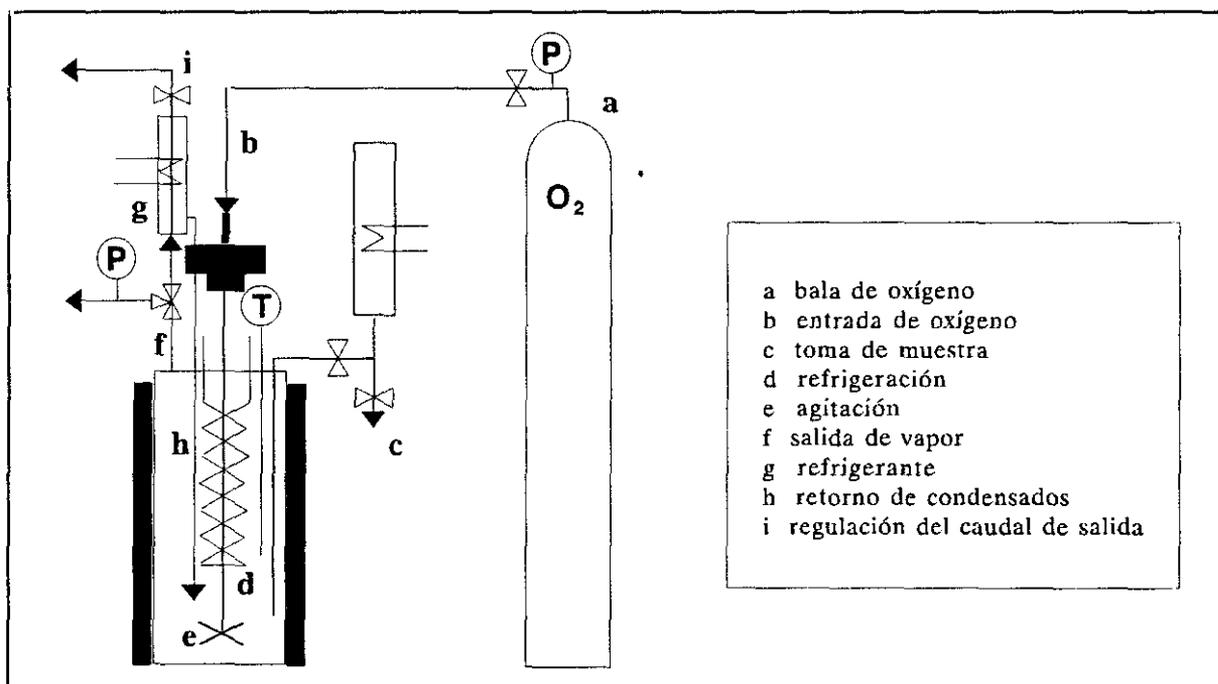


Figura 40.- Instalación para la oxidación con Oxígeno

3.2.2.- Métodos de análisis

Análisis de los productos de oxidación

El análisis de los productos de oxidación de la lignina se ha efectuado empleando la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (CLAR, o HPLC de las iniciales en inglés). Para la separación de compuestos fenólicos por esta técnica se emplean columnas de fase reversa, del tipo C₁₈, y como eluyente, mezclas de agua acidulada y un disolvente orgánico miscible con agua (metanol o acetonitrilo). La detección se realiza con un detector ultravioleta-visible.

Cuando en el eluyente se emplea agua acidulada (pH 2,7 en nuestro caso), en el interior de la columna cromatográfica los aldehídos y ácidos fenólicos se van a encontrar totalmente protonados. En estas condiciones, los grupos C₁₈ de la fase estacionaria interaccionan con las moléculas de la muestra, que se retienen más tiempo en la columna y pueden separarse completamente. El efecto que se observa es una mejora sensible en la resolución, que se manifiesta en la obtención de picos completamente separados. Por otra parte, al aumentar la proporción del disolvente orgánico, se aumenta la capacidad del eluyente para arrastrar los componentes orgánicos de la muestra. Ajustando correctamente en el eluyente la relación agua acidulada/disolvente se consigue una separación completa de los componentes y tiempos de análisis reducidos. Finalmente, el empleo de mezclas metanol-agua presenta el inconveniente de su elevada viscosidad, traducido en una presión excesiva en la columna, que puede causar fugas; este inconveniente se ha subsanado manteniendo la columna a 45 °C durante el análisis, lo que provoca un descenso en la viscosidad del eluyente.

En el medio de reacción (disolución de hidróxido sódico), los productos de oxidación, de interés en nuestro caso, se encuentran en forma de sales sódicas

(fenolatos o benzoatos). Para el análisis por CLAR es necesario separar de la disolución los compuestos en su forma protonada, ello se realiza mediante un procedimiento que consiste en acidular la muestra y extraerla con un disolvente orgánico adecuado (en una sola etapa). El extracto se diluye convenientemente, se filtra para eliminar impurezas y se inyecta al cromatógrafo para su análisis.

A continuación se presentan, en la Tabla 24, las condiciones de preparación de las muestras y el método de análisis por CLAR de los productos de reacción. Todos los disolventes empleados en la cromatografía fueron de "calidad cromatográfica", el agua se destiló y posteriormente se desionizó haciéndola pasar a través de una instalación depuradora "Millipore". Las sustancias patrón empleadas en el calibrado fueron siempre de una pureza superior al 98 %.

El calibrado del método de análisis se hizo utilizando la técnica del patrón externo, que consiste preparar disoluciones de distinta concentración de las sustancias problema e inyectarlas al cromatógrafo en las condiciones establecidas. Del ajuste a una ecuación lineal de los datos de las concentraciones inyectadas y de las áreas de los picos se obtienen las ecuaciones de calibrado de los productos. El calibrado se ha realizado varias veces a lo largo de la experimentación, las Figuras 41 a 44 muestran las gráficas correspondientes a uno de estos calibrados.

Figura 41.- Calibrado de la Vainillina

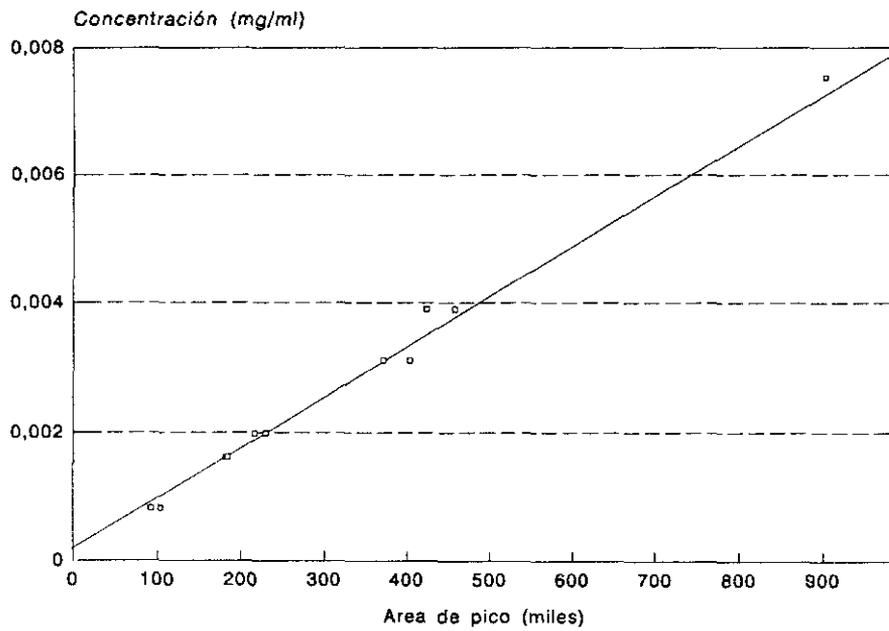


Figura 42.- Calibrado del Aldehído Siríngico

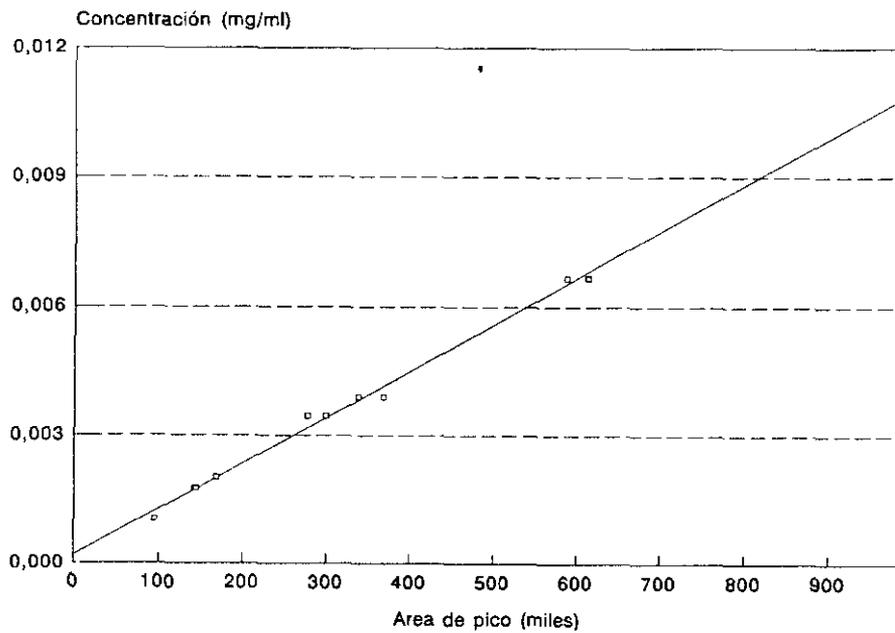


Figura 43- Calibrado del Ácido Vainillínico

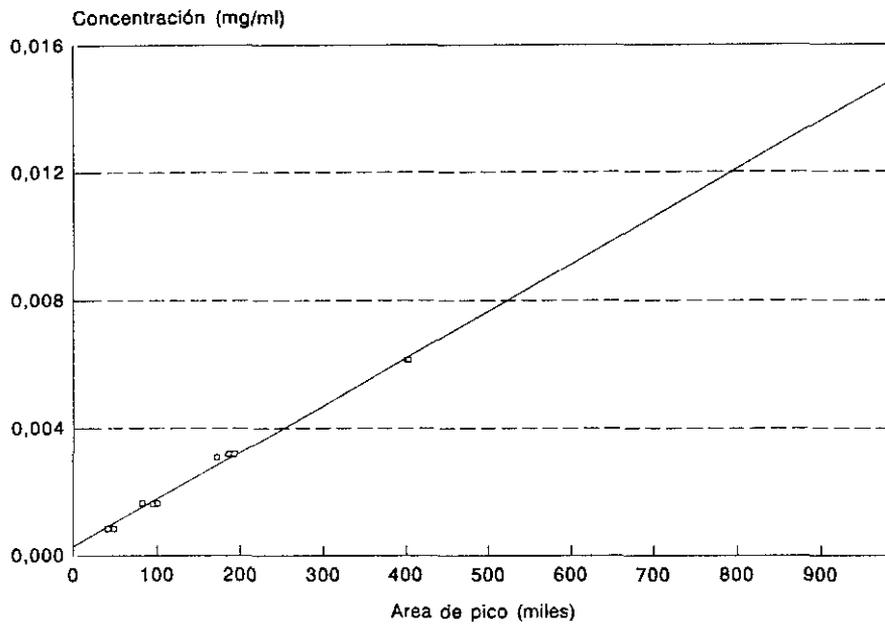


Figura 44- Calibrado del Ácido Siríngico

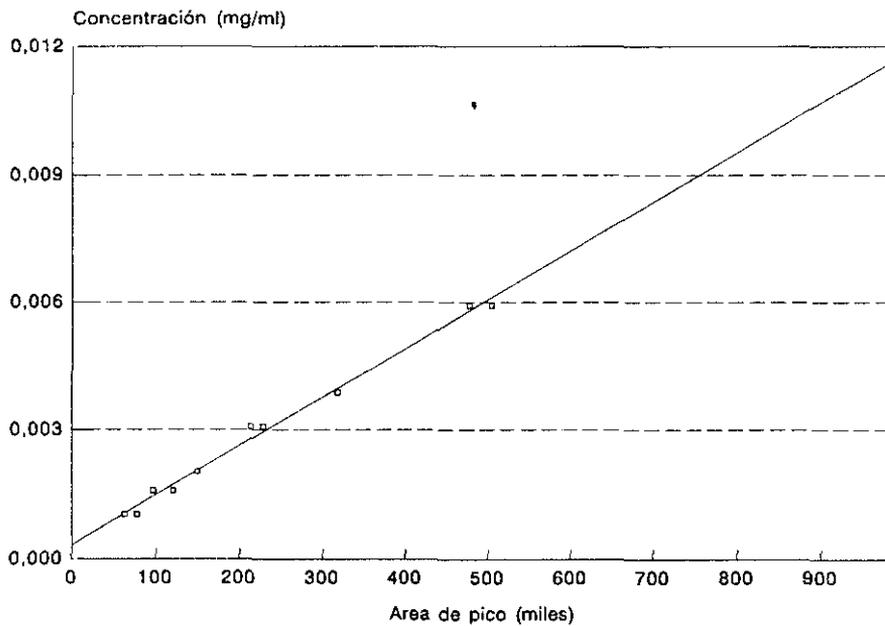


Tabla 24. Análisis de los productos de oxidación

Preparación de muestras	Condiciones del análisis por CLAR
En un frasco de 7ml añadir: 1 ml de muestra H ₂ SO ₄ hasta pH 3 5 ml CHCl ₃ 0,5 g de (NH ₄) ₂ SO ₄ agitar: 4 horas tomar: 0,05 ml de la fase CHCl ₃ diluir: con 1ml de benceno inyectar al cromatógrafo	Eluyente: CH ₃ OH (75 %); H ₂ O-PO ₄ H ₃ a pH 2,7 (25 %) caudal: 1ml/min. Detector: UV 288 nm Columna: C ₁₈ Spherisorb S50DS2 Temperatura de columna: 45 °C Orden de elución: AV, AS, V, S

Tabla 25. Análisis del nitrobenceno residual

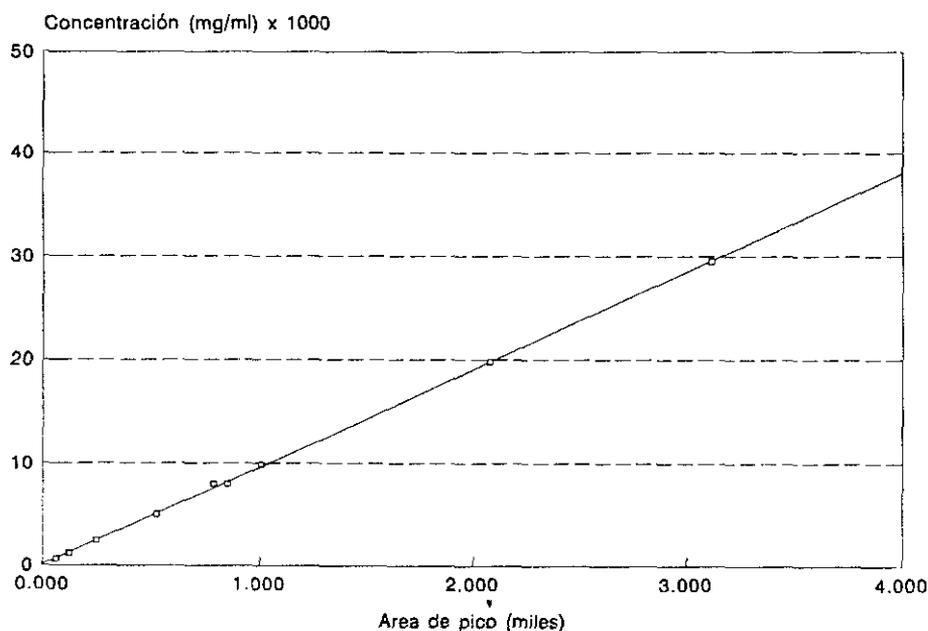
Preparación de muestras	Condiciones del análisis por CLAR
En un frasco de 20 ml añadir: 1 ml de muestra 15 ml benceno agitar: 1 hora tomar: 0,010 ml de la fase benceno diluir: con 10 ml de metanol inyectar al cromatógrafo	Eluyente: CH ₃ OH (50 %); H ₂ O (50 %) caudal: 1ml/min. Detector: UV 288 nm Columna: C ₁₈ Spherisorb S50DS2 Temperatura de columna: 45 °C

Análisis del nitrobenceno residual

El análisis del nitrobenceno no consumido en la reacción, cuando se lleva a cabo la oxidación con este producto, se ha realizado por CLAR, sobre una columna de fase fase reversa del tipo C₁₈ y con mezcla metanol-agua como eluyente. La detección se ha hecho con detector ultravioleta. El nitrobenceno que no ha reaccionado se separa de los productos de reacción mediante extracción con benceno en una sola etapa.

En la Tabla 25 se recogen los métodos de extracción y de análisis del nitrobenceno. La Figura 45 muestra una de las rectas de calibrado que se han obtenido para el nitrobenceno (método de patrón externo), en este caso el procedimiento es análogo al seguido con los productos de oxidación.

Figura 45.- Calibrado del Nitrobenceno



3.2.3.- Realización de un Experimento

Se pesa el precipitado (la cantidad equivalente a 7 u 8 g de lignina) que se obtiene al precipitar la LN5 con igual volumen de una disolución de CaCl_2 en metanol (1,7 g de Ca/100 ml LN), según se describe en el Apartado 2.2.2., se llevan a un matraz de 2 l de fondo plano, se añaden 600 ml de disolución de NaOH y se mantiene en agitación durante 4 h. La disolución se filtra sobre lana de vidrio,

los sólidos retenidos se lavan con 25 ml de la disolución de NaOH, se añaden las aguas de lavado al filtrado, se mide el volumen total y se introduce al reactor.

Con la disolución de lignina en el interior del reactor se sitúa el termostato a la temperatura deseada y se conecta la calefacción y la agitación, que se regula a unas 500 rpm. En el caso de la oxidación con oxígeno, se conecta también el refrigerante y se cierra por completo la válvula de salida de incondensables.

Si el oxidante es nitrobenceno se prepara ahora el volumen de nitrobenceno correspondiente al ensayo y se añade al depósito auxiliar. Se cierra éste y se conecta la calefacción, regulándose de manera que en el momento de introducir el nitrobenceno no haya gran variación en la temperatura de reactor.

Si el oxidante es sulfato de cobre (II), se pesa la cantidad correspondiente y se disuelve en 75 ml de agua destilada, calentando ligeramente hasta su completa disolución. Se lleva al depósito auxiliar, se cierra éste y se conecta la calefacción, que se regula de forma que no produzca gran variación en la temperatura del reactor cuando se añada el oxidante.

Antes de introducir dicho oxidante al reactor se espera a que la temperatura en su interior se estabilice en el valor deseado. A continuación, se procede de la siguiente manera:

- Oxidación con nitrobenceno o sulfato de cobre:

Se abre el paso del N₂ hasta el depósito auxiliar (hasta alcanzar una presión aproximada de 1 Kg/cm² superior a la del interior del reactor), se abre la llave y se esperan unos segundos a que caiga el oxidante, se cierra la llave y se abre la válvula de despresurización para recuperar la presión inicial.

- Oxidación con oxígeno:

Se abre el paso del oxígeno y se regula la válvula de salida hasta alcanzar en el interior la presión total deseada.

Inmediatamente después de introducir el oxidante al reactor se produce en éste una elevación de temperatura (especialmente si se emplea oxígeno), por lo que es necesario esperar unos minutos a que se establezca definitivamente en el valor deseado. Con frecuencia, ha habido que modificar la temperatura del termostato para conseguirlo.

Se conecta ahora el refrigerante de la toma de muestras, para recoger la primera (tiempo cero). Con la llave de tres vías cerrada, se abre la llave hasta recoger de 7 a 10 ml (se ha calculado que 7 ml son suficiente para renovar completamente el líquido dentro del circuito de toma de muestras), se cierra la llave y se abre la de tres vías para dejar caer la muestra. Se desprecia la primera fracción, se cierra la llave de tres vías y se repite la toma de muestra para recoger una segunda fracción que es la que se somete a análisis. La toma de muestras se repite a diferentes tiempos, comprendidos entre 0 y 150 minutos, considerando como tiempo cero el correspondiente a la primera muestra.

En cada toma de muestras se anota el tiempo, la temperatura de reacción, la presión de trabajo y las vueltas por minuto de la agitación. Las muestras se guardan en frascos de vidrio cerrados y se almacenan en cámara frigorífica hasta su análisis.

3.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.3.1.- Resultados experimentales en la oxidación con nitrobenzeno

De acuerdo con la información recogida en la bibliografía (**Leopold, 1952a; Kavanagh y Pepper, 1955; Kawaga, 1970; Salomon, 1979**), se han establecido cuales son las variables que afectan al rendimiento de la oxidación a vainillina y aldehído siríngico. Estas han sido: temperatura de reacción (T), tiempo de reacción (t), concentración de nitrobenzeno (NB) y concentración de hidróxido sódico (NaOH). Sus valores se han modificado en torno a los valores normalmente utilizados en los trabajos arriba citados; los intervalos estudiados en cada una de ellas han sido los siguientes:

Temperatura: En la revisión de otros trabajos, se observa que los valores normalmente utilizados variaron entre 160 y 180 °C, aunque la mayor parte de los autores coinciden en señalar la temperatura de 180 °C como valor más adecuado, para un máximo rendimiento en aldehídos (**Leopold, 1952a; Kavanagh y Pepper, 1955**). En nuestro caso, las temperaturas de reacción elegidas están muy próximas a este valor, puesto que valores muy por debajo de 170 °C (por ejemplo, 160 °C) requieren tiempos de reacción de hasta 4 horas (**Kagawa, 1970**), mientras que valores excesivamente altos pueden provocar la degradación de los productos de reacción. En consecuencia, las temperaturas a las que se realizó la oxidación con nitrobenzeno fueron de **170, 180 y 190 °C** (la realización de una serie de experimentos previos ha confirmado esta elección).

Tiempo de reacción: Los valores que se encontraron en otros trabajos varían entre 120 y 240 minutos, aunque hay que destacar que los tiempos de reacción más largos se aplicaron en aquellos casos en los que la temperatura de reacción se fijó en 160 °C. Para temperaturas dentro del intervalo que se considera óptimo

(170-180 °C), el tiempo de reacción no supera los 150 minutos, y habitualmente, suele fijarse en dos horas. Teniendo en cuenta estas consideraciones y dado que las temperaturas de reacción elegidas están comprendidas entre 170 y 190 °C, el tiempo de reacción se va a prolongar hasta **120 minutos**, considerando como tiempo de reacción el que transcurre entre la toma de la primera muestra (instantes después de estabilizarse la temperatura y de haber introducido el oxidante) y la toma de la última muestra.

Concentración de NB: En los trabajos revisados se encontraron valores que oscilan entre 1,5 y 5 ml/g de LIG (de 2,9 a 9,8 mol/mol LIG). Las relaciones más elevadas de nitrobenzeno fueron empleadas por **Salomon (1979)** en la oxidación de lignina kraft de frondosas (recuperada de las leñías negras por precipitación con ácido sulfúrico), observando un mayor rendimiento en aldehído sirfingico para la relación de 5 ml de NB/g LIG. Suponiendo que la naturaleza de la lignina que se va a oxidar no difiere mucho de la empleada por **Salomon (1979)**, ya que el rendimiento en aldehídos que obtuvo este autor se puede considerar bajo, el intervalo de concentración de nitrobenzeno que se va a emplear será superior al encontrado en la bibliografía, y comprende los valores de **6,29, 9,43 y 12,58 ml/g de LIG** (la experimentación previa ha mostrado buenos resultados en este intervalo).

Concentración de NaOH: Todos los trabajos consultados coinciden al utilizar una concentración de hidróxido sódico 2N, mientras que el volumen de NaOH en que se disuelve la lignina varía considerablemente de unos autores a otros (de 500 a 25 ml disolución/g de LIG). En nuestro caso, la concentración de hidróxido sódico se ha mantenido en 2N, mientras que la relación disolución de álcali/lignina se ha fijado en **65 ml/g de LIG**, lo que nos permitirá trabajar con unas concentraciones de productos suficientemente elevadas para ser detectadas en el análisis posterior de los productos de reacción. Además, una vez que el álcali se encuentra en concentración suficiente como para tener la lignina totalmente disuelta, no parece

probable que el volumen de disolución tenga una influencia apreciable sobre el rendimiento en aldehídos y ácidos.

En la Tabla 26 se muestran las condiciones experimentales empleadas, como puede apreciarse, el número de experimentos es tal que se abarcan todas las combinaciones posibles de niveles de las variables temperatura, concentración de álcali y concentración de nitrobenceno; además, para cada experimento, se realizaron varias tomas de muestra a tiempos diferentes, lo que va a permitir hacer el seguimiento de los cambios de rendimiento con el tiempo de reacción. En todos estos experimentos la disolución de lignina se calienta primero hasta que se estabiliza la temperatura de trabajo, en ese momento, el nitrobenceno se introduce al reactor desde un depósito auxiliar y da comienzo la reacción de oxidación.

Análisis de los productos de reacción

El análisis por CLAR (HPLC) de los productos de oxidación produce un cromatograma como el que aparece en la Figura 46, donde pueden verse los picos correspondientes a los productos: ácido vainillínico, ácido siríngico, vainillina y aldehído siríngico. La identificación de estos picos se ha realizado por comparación de los tiempos de retención con los de sustancias patrones; una segunda confirmación se realizó comparando los espectros ultravioleta de los picos y los correspondientes a las sustancias patrones. A primera vista, se observa que la intensidad de los picos correspondientes a los aldehídos es muy superior a la de los picos de los ácidos. A la longitud de onda de trabajo, ningún otro pico ha sido observado a tiempos de retención cercanos a los de estos productos, como era de esperar por la elevada selectividad del nitrobenceno, cuando este oxidante es el utilizado para la oxidación a aldehídos fenólicos.

Tabla 26. Condiciones experimentales en la oxidación con nitrobenzeno.

Los experimentos previos se muestran en la mitad inferior.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 620 ml; LIG inicial = 7,95 g (0,0408 moles)				
Experimento	T (°C)	t (min)	NB (ml/g de LIG)	NaOH (mol/l)
NB-1	190	0 a 120 min.	12,58	2
NB-2			9,43	
NB-3			6,29	
NB-4	180	0 a 120 min.	12,58	2
NB-5			9,43	
NB-6			6,29	
NB-7	170	0 a 120 min.	12,58	2
NB-8			9,43	
NB-9			6,29	
Experimentos previos (en los que el oxidante se añade al comienzo).				
Condiciones fijas: Volumen de disolución = 620 ml; LIG inicial = 9,6 g (0,0492 moles)				
NBP-1	164	60 + 120 min	3,75	2
NBP-2	164		7,50	
NBP-3	164		11,25	
NBP-4	186		3,75	
NBP-5	186		7,50	
NBP-6	186		11,25	
NBP-7	204		3,75	
NBP-8	204		7,50	
NBP-9	204		11,25	

Oxidaciones previas

Antes de iniciar la serie prevista de oxidaciones con nitrobenzeno se han realizado unos ensayos preliminares en los cuales el nitrobenzeno y la lignina se introdujeron al reactor al inicio de la reacción. Estos experimentos sirvieron para delimitar el intervalo de temperatura en el que los productos de reacción son estables. La Tabla 27 recoge las concentraciones finales en los cuatro productos

analizados (V, S, AV, AS) después de tres horas de reacción (1 hora de calentamiento y 2 horas a temperatura constante). Los resultados muestran claramente que los aldehídos se obtienen en cantidades muy superiores a los ácidos, mientras que los derivados siringilo (S, AS) predominan sobre los derivados guayacilo (V, AV).

Si ahora se observan las concentraciones en aldehídos, se puede ver que los valores máximos se obtienen con la temperatura y la concentración de NB más altas; en consecuencia, parece pues deseable trabajar en el intervalo superior de concentración de nitrobenceno y de temperatura.

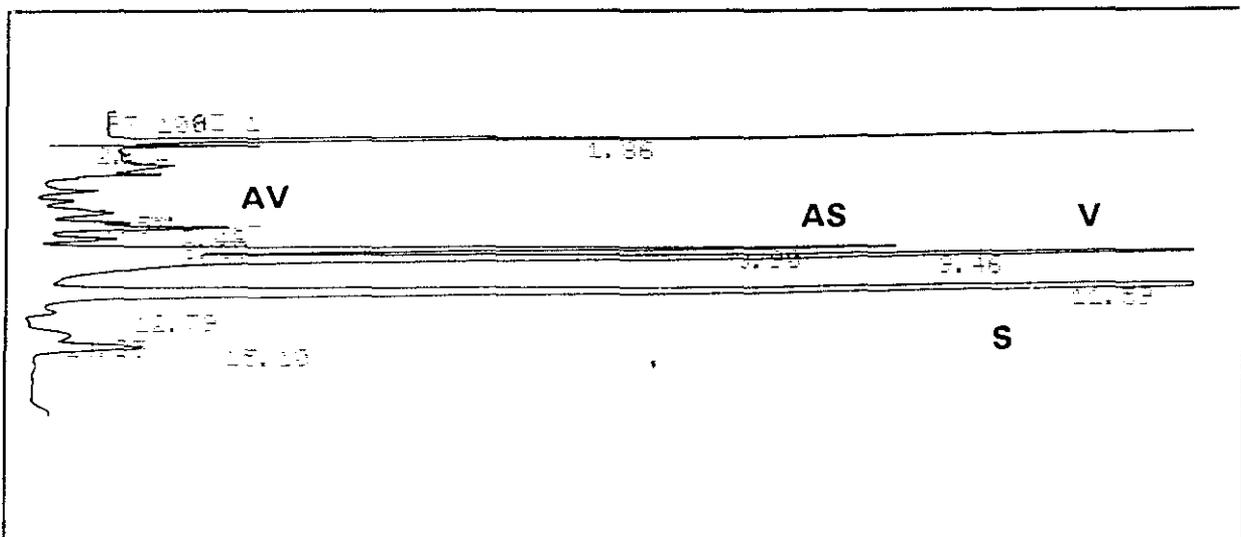


Figura 46.- Cromatograma de los productos de oxidación con Nitrobenceno

Tabla 27. Oxidaciones previas con nitrobenceno.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 620 ml; LIG inicial = 9,6 g; [NaOH] = 2N; tiempo: 60 + 120 min.						
Experimento	T (°C)	NB (ml/g LIG)	Concentraciones (g/l)			
			AV	AS	V	S
NBP-1	164	3,75	0,055	0,186	0,163	0,783
NBP-2	164	7,50	0,055	0,238	0,177	0,753
NBP-3	164	11,25	0,056	0,305	0,239	1,085
NBP-4	186	3,75	0,021	0,079	0,130	0,524
NBP-5	186	7,50	0,032	0,130	0,201	0,826
NBP-6	186	11,25	0,040	0,189	0,280	1,248
NBP-7	204	3,75	0,008	0,015	0,169	0,655
NBP-8	204	7,50	0,000	0,009	0,149	0,631
NBP-9	204	11,25	0,000	0,027	0,608	2,714

Oxidaciones a temperatura constante

En estos experimentos, el nitrobenceno se introdujo en el momento en que la temperatura se estabilizaba en el valor deseado. A partir del instante en que se introduce el oxidante, se producen oscilaciones en la temperatura, que en unos minutos vuelve a estabilizarse en el valor elegido. Sin embargo, durante este corto periodo de tiempo, la reacción comienza a producirse y por ello, los valores de las concentraciones de los productos a tiempo cero (momento en que se toma la primera muestra) nunca son cero.

Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tablas 28 a 30, que recogen, para las diferentes condiciones de operación, las concentraciones de los productos analizados a distintos tiempos. En todas ellas se observa que los aldehídos y sus correspondiente ácidos aumentan continuamente con el tiempo, aunque en el caso del ácido siríngico, parece existir un máximo de la concentración

al final de la primera hora de reacción, máximo que solo se manifiesta cuando la temperatura de reacción es de 190 °C. Ante esta situación, resulta conveniente establecer las comparaciones de las concentraciones al final de la reacción (120 min.).

Tabla 28. Oxidación con nitrobenzeno a 170 °C.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 620 ml; LIG inicial = 7,95 g; [NaOH] = 2N; T = 170 °C							
Experimento	NB (ml/g LIG)	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
NB-7	12,58	0	0,032	0,015	0,068	0,277	0,936
		10	0,080	0,257	0,147	0,616	1,638
		20	0,060	0,266	0,166	0,755	1,804
		35	0,115	0,348	0,225	0,959	2,351
		50	0,091	0,346	0,201	0,898	2,086
		70	0,120	0,418	0,261	1,130	2,868
		90	0,113	0,413	0,256	1,137	2,694
		120	0,126	0,525	0,343	1,356	3,219
NB-8	9,43	0	0,021	0,021	0,032	0,072	0,200
		10	0,049	0,180	0,138	0,441	1,631
		20	0,064	0,320	0,182	0,841	1,700
		35	0,080	0,366	0,213	0,965	2,192
		50	0,097	0,406	0,227	1,004	2,406
		70	0,110	0,417	0,256	1,101	2,462
		90	0,131	0,462	0,290	1,225	2,696
		120	0,116	0,449	0,275	1,183	2,932
NB-9	6,29	0	0,041	0,144	0,075	0,325	1,191
		10	0,071	0,283	0,164	0,724	1,983
		20	0,095	0,347	0,206	0,894	2,361
		35	0,095	0,372	0,231	0,989	2,294
		50	0,105	0,405	0,249	1,077	2,609
		70	0,122	0,422	0,267	1,131	2,672
		90	0,121	0,453	0,271	1,150	2,764
		120	0,124	0,465	0,309	1,287	3,127

Tabla 29. Oxidación con nitrobenzeno a 180 °C.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 620 ml; LIG inicial = 7,95 g; INaOHl = 2N; T = 180 °C							
Experimento	NB (ml/g LIG)	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
NB-4	12,58	0	0,029	0,014	0,092	0,031	0,790
		10	0,045	0,016	0,158	0,045	1,569
		20	0,077	0,235	0,201	0,859	1,858
		35	0,086	0,297	0,254	1,077	2,140
		50	0,088	0,260	0,248	1,017	2,021
		70	0,118	0,324	0,264	1,161	2,322
		90	0,104	0,283	0,287	1,186	2,628
		120	0,107	0,298	0,345	1,326	2,673
NB-5	9,43	0	0,033	0,014	0,083	0,261	0,898
		10	0,069	0,295	0,184	0,821	1,760
		20	0,105	0,369	0,228	1,010	2,210
		35	0,095	0,365	0,235	1,022	2,274
		50	0,107	0,377	0,248	1,031	2,320
		70	0,122	0,418	0,300	1,268	2,765
		90	0,139	0,425	0,324	1,341	2,913
		120	0,139	0,399	0,331	1,371	3,100
NB-6	6,29	0	0,042	0,170	0,105	0,470	1,293
		10	0,084	0,263	0,217	0,976	2,229
		20	0,091	0,362	0,229	1,059	2,204
		35	0,096	0,377	0,251	1,141	2,525
		50	0,113	0,386	0,277	1,219	2,660
		70	0,124	0,383	0,297	1,272	2,701
		90	0,132	0,434	0,302	1,315	2,889
		120	0,127	0,395	0,313	1,357	2,833

Tabla 30. Oxidación con nitrobenzeno a 190 °C.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 620 ml; LIG inicial = 7,95 g; [NaOH] = 2N; T = 190 °C							
Experimento	NB (ml/g LIG)	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
NB-1	12,58	0	0,038	0,135	0,133	0,622	1,411
		10	0,075	0,225	0,204	0,870	1,715
		20	0,083	0,227	0,246	1,055	2,061
		35	0,093	0,232	0,257	1,101	2,058
		50	0,106	0,227	0,314	1,300	2,325
		70	0,107	0,208	0,309	1,284	2,379
		90	0,090	0,184	0,308	1,501	3,017
		120	0,120	0,149	0,300	1,494	3,314
NB-2	9,43	0	0,035	0,036	0,098	0,375	1,164
		10	0,068	0,221	0,219	0,933	2,033
		20	0,097	0,267	0,266	1,129	2,223
		35	0,101	0,221	0,270	1,085	2,239
		50	0,114	0,247	0,294	1,194	2,349
		70	0,141	0,268	0,363	1,432	2,916
		90	0,149	0,239	0,358	1,462	2,984
		120	0,154	0,214	0,368	1,462	3,067
NB-3	6,29	0	0,039	0,098	0,110	0,473	1,366
		10	0,078	0,251	0,230	1,068	2,049
		20	0,094	0,246	0,262	1,133	2,303
		35	0,118	0,280	0,315	1,347	2,573
		50	0,141	0,300	0,323	1,349	2,732
		70	0,112	0,232	0,291	1,226	2,336
		90	0,134	0,227	0,334	1,353	2,577
		120	0,125	0,186	0,348	1,394	2,682

3.3.2.- Resultados experimentales en la oxidación con hidróxido/ óxido de cobre

Las variables estudiadas en la oxidación con CuO son las mismas que en la oxidación con nitrobeneno (T, t, NaOH, CuO). La bibliografía recoge los valores óptimos de estas variables (Pearl, 1950; Pepper y Karapally, 1972; Salomon, 1979), que, con algunas diferencias, se encuentran próximos a los empleados en la oxidación con nitrobeneno. Sin embargo, en la oxidación con óxido de cobre se ha encontrado una gran coincidencia entre las condiciones óptimas propuestas por los diferentes autores. A continuación, se muestran los intervalos de valores de cada variable, recogidos de la información aportada por los autores citados.

Temperatura: Los trabajos consultados emplean temperaturas que oscilan entre 170 y 190 °C. Además, este intervalo de valores coincide con el que se ha elegido para realizar la experimentación con nitrobeneno, por lo que las comparaciones que se puedan establecer entre los dos oxidantes serán más significativas. Por lo anteriormente expuesto, se justifica la decisión de realizar las oxidaciones con óxido de cobre a las temperaturas de **170, 180 y 190 °C**.

Tiempo de reacción: Como ocurre en la oxidación con nitrobeneno, en la oxidación con óxido de cobre la mayor parte de los trabajos consultados (Pearl, 1950; Salomon, 1979) prolongan la reacción hasta 120 minutos, tan solo en un caso (Ishikawa y Nakayima, 1954) la reacción se mantiene durante 4 horas, sin embargo, esta duración inusual tiene lugar con una temperatura de reacción de 160 °C, es decir, 10 a 30 °C inferior a las consideradas por la mayoría de los autores como las más adecuadas para la obtención de aldehídos. Por lo tanto, en la experimentación que se ha de realizar, la reacción se detendrá a los **120 minutos** de la toma de la primera muestra (que se extrae unos minutos después de introducido el óxido de cobre al reactor).

Concentración de CuO: En este caso, los trabajos consultados han aportado escasa información sobre la concentración de cobre más adecuada. En algunas ocasiones, se dan valores extremadamente elevados, tales como 14 mol CuO/mol LIG (Pearl, 1950) o 10 mol CuO/mol LIG (Salomon, 1979). Estos valores parecen exagerados y el valor más alto, que se empleó inicialmente con lignosulfonatos (muy diferentes de las alcali-ligninas), utilizado por Salomon (1979) en su trabajo con lignina kraft, consigue unos rendimientos muy bajos (2,3 % en S). En otras ocasiones, los valores son sensiblemente menores, como en el caso de los trabajos de Ishikawa y Nakajima (1954) y de Matsumae y col. (1951) que dan el valor de 4 moles de CuO por mol de lignina como el valor más adecuado. En estos dos casos, la materia prima para la oxidación es madera, y la temperatura de reacción es de 160 °C. Ante valores tan dispares de la concentración de CuO, hubo que tomar la decisión de realizar algunos ensayos orientativos. En estos ensayos preparatorios, si se desea emplear grandes concentraciones de CuO, se topó con dificultades para introducir la disolución de cobre desde el depósito del oxidante al reactor. Estas dificultades surgen al emplear grandes cantidades de sulfato de cobre que deben disolverse en un volumen de agua reducido (que no diluya en exceso la disolución de lignina y sea admisible por el depósito auxiliar que va a contener el oxidante) y consisten en la formación de depósitos de la sal en las paredes del depósito, que van a hacer difícil trabajar en el reactor con una cantidad previamente fijada de oxidante (puesto que parte de éste no alcanza nunca el reactor). Esta dificultad de controlar la cantidad de sulfato de cobre que se introduce, no aparece cuando la cantidad de esta sal es menor; en ese caso, la sal llega totalmente disuelta al reactor (no aparecen costras de la sal en el depósito auxiliar), por lo que se puede controlar la cantidad que se introduce al mismo. Por otra parte, en estas pruebas iniciales, los rendimientos en aldehídos que se consiguieron empleando concentraciones bajas de CuO son de parecida magnitud a los logrados por otros autores que trabajaron con alcali-lignina y mayores concentraciones de CuO (Salomon, 1979). Por lo tanto, las dificultades

encontradas para trabajar con disoluciones concentradas de sulfato de cobre y unos resultados iniciales esperanzadores, hicieron que las concentraciones de oxidante se fijasen dentro del rango de valores mínimo que se encuentra en la bibliografía, estableciéndose estos valores en **1,33, 2,66 y 3,99 mol/mol de LIG**.

Concentración de NaOH: En los trabajos consultados se observa una total coincidencia al elegir la concentración de álcali más adecuada para la oxidación de la lignina a aldehídos. **Pepper y Karapally (1972)** comprobaron este hecho en un estudio en el que determinaron la influencia de esta variable sobre el rendimiento en vainillina, los resultados del mismo mostraron que la concentración 2N es la que proporciona el mayor rendimiento. Por lo tanto, el valor de la concentración de NaOH se ha fijado en **2N**, valor que se mantuvo en todos los experimentos realizados con óxido de cobre. La relación entre el volumen de álcali y la cantidad de lignina introducida se ha fijado en **68,5 ml/g de LIG**, que permite trabajar con unas concentraciones de los productos de reacción lo suficientemente grandes para ser detectadas en el análisis por cromatografía. Además, en estas condiciones, la cantidad de álcali permite tener la lignina totalmente disuelta.

En la Tabla 31 se muestran las condiciones experimentales utilizadas; como puede verse, los experimentos abarcan todas las combinaciones que puedan hacerse entre los diferentes niveles de las variables seleccionadas (temperatura, concentración de álcali y concentración de óxido de cobre). Por último, en cada experimento se realizaron varias tomas de muestra a tiempos diferentes, con lo que se puede estudiar el efecto del tiempo de reacción, última variable que quedaba por considerar.

El análisis de los productos de oxidación por CLAR da lugar a cromatogramas como el que se muestra en la Figura 47, donde pueden apreciarse que, después de los cuatro picos que corresponden a los productos considerados hasta ahora,

aparecen picos de gran intensidad, que en la oxidación con nitrobenzeno-álcali no aparecían o se presentaban con muy poca intensidad. Se observa, además, que su tendencia, a medida que la reacción transcurre, es a ir aumentando. La cuestión que se plantea, por lo tanto, es conocer la naturaleza de los nuevos productos; para ello, la bibliografía proporciona algunas pistas sobre los posibles productos de reacción, una posibilidad es que se trate de acetoguayacona y acetosiringona, productos que ya se encontraron en cantidades apreciables en trabajos anteriores (Pearl y Beyer, 1959; Pearl y col., 1961; Pepper y Karapally, 1972; Martínez y col., 1991). Además, se sabe que en trabajos de oxidación con nitrobenzeno no se encuentran en cantidades importantes (Chang y Allan, 1971d). La segunda posibilidad que se plantea es que se trate de guayacol y 2,6 dimetoxi-fenol, obtenidos por pérdida de la cadena lateral o por descarboxilación de los ácidos vainillínico y siríngico, respectivamente. Para verificar esta última suposición se ha analizado guayacol por cromatografía líquida, encontrándose un tiempo de retención similar al del producto que parece en la oxidación con óxido de cobre. Sin embargo, en los trabajos revisados (Pearl y Beyer, 1959; Pearl y col., 1961; Pepper y Karapally, 1972; Martínez y col., 1991), no se detecta la presencia de estas dos sustancias, en cantidades significativas, entre los productos de oxidación con óxido de cobre, lo que hace pensar en la primera posibilidad como la más probable.

El resultado de las oxidaciones se ha recogido en las Tablas 32 a 34, en las que la concentración se ha expresado de igual forma que en la oxidación con nitrobenzeno. Al examinar la evolución de la reacción se observa que, como ocurría en la oxidación con nitrobenzeno, la concentración de los aldehídos es siempre superior a la concentración del ácido correspondiente, y que los derivados siringilo (S y AS) se obtienen en cantidades mayores que los correspondientes derivados guayacilo (V y AV). La diferencia ahora consiste en la sensible disminución que experimenta la concentración de aldehídos, y que supone, aproximadamente, el 50 % de la que se ha obtenido con nitrobenzeno como oxidante.

Tabla 31. Oxidación con hidróxido de cobre. Condiciones experimentales.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g (0,0376 moles); [NaOH] = 2N			
Experimento	T (°C)	t (min)	Cu (mol/mol LIG)
Cu-1	170	0 a 120	1,33
Cu-2			2,66
Cu-3			3,99
Cu-4	180	0 a 120	1,33
Cu-5			2,66
Cu-6			3,99
Cu-7	190	0 a 120	1,33
Cu-8			2,66
Cu-9			3,99

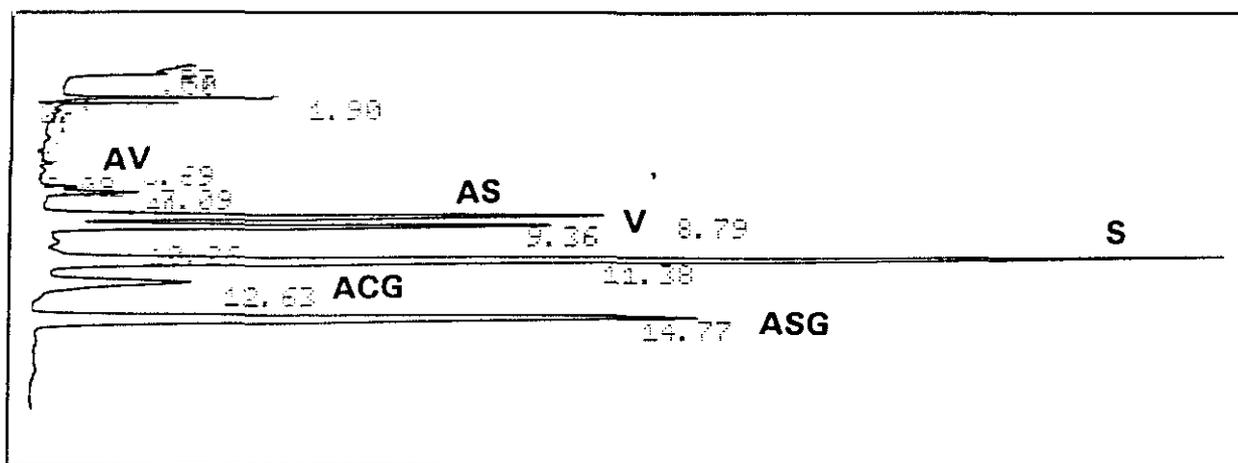


Figura 47.- Cromatograma de los productos de oxidación con CuO

Tabla 32. Oxidación con óxido de cobre a 170 °C.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g; [NaOH] = 2N; T = 170 °C							
Experimento	CuO (mol/mol LIG)	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
Cu-1	1,33	0	0,020	0,084	0,070	0,288	2,001
		10	0,036	0,165	0,065	0,297	1,826
		20	0,046	0,187	0,080	0,348	1,904
		35	0,080	0,321	0,145	0,605	3,449
		50	0,044	0,190	0,089	0,411	2,638
		70	0,046	0,209	0,101	0,440	2,702
		90	0,046	0,187	0,096	0,451	2,596
		120	0,042	0,185	0,092	0,429	3,069
Cu-2	2,66	0	0,045	0,207	0,077	0,310	1,828
		10	0,047	0,219	0,083	0,307	1,408
		20	0,047	0,223	0,085	0,366	1,311
		35	0,093	0,338	0,117	0,494	2,115
		50	0,052	0,230	0,097	0,386	1,755
		70	0,050	0,233	0,108	0,495	1,773
		90	0,046	0,201	0,110	0,489	1,553
		120	0,046	0,188	0,115	0,516	1,634
Cu-3	3,99	0	0,044	0,200	0,091	0,378	1,852
		10	0,050	0,228	0,096	0,398	1,470
		20	0,041	0,226	0,104	0,441	1,371
		35	0,053	0,246	0,107	0,457	1,918
		50	0,053	0,263	0,123	0,515	1,850
		70	0,058	0,269	0,122	0,539	1,867
		90	0,046	0,238	0,125	0,530	1,794
		120	0,057	0,262	0,131	0,548	1,807

Tabla 33. Oxidación con óxido de cobre a 180 °C.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g; [NaOH] = 2N; T = 180 °C							
Experimento	CuO (mol/mol LIG)	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
Cu-4	1,33	0	0,044	0,158	0,062	0,244	1,400
		10	0,064	0,213	0,084	0,369	1,411
		20	0,043	0,165	0,082	0,380	1,384
		35	0,044	0,183	0,092	0,430	1,414
		50	0,045	0,170	0,085	0,388	1,359
		70	0,080	0,230	0,109	0,453	1,891
		90	0,047	0,184	0,093	0,448	1,391
		120	0,047	0,193	0,085	0,382	1,619
Cu-5	2,66	0	0,042	0,186	0,066	0,272	1,586
		10	0,047	0,226	0,090	0,405	1,591
		20	0,054	0,223	0,102	0,453	2,013
		35	0,046	0,202	0,094	0,423	1,740
		50	0,057	0,216	0,518	0,519	2,396
		70	0,051	0,223	0,117	0,535	2,181
		90	0,052	0,209	0,119	0,550	2,048
		120	0,053	0,195	0,124	0,554	2,044
Cu-6	3,99	0	0,050	0,223	0,096	0,413	1,607
		10	0,053	0,224	0,091	0,385	1,310
		20	0,050	0,233	0,093	0,379	1,581
		35	0,050	0,234	0,119	0,499	1,660
		50	0,050	0,218	0,125	0,556	1,803
		70	0,052	0,213	0,115	0,454	1,616
		90	0,046	0,207	0,126	0,558	1,754
		120	0,039	0,176	0,132	0,574	1,731

Tabla 34. Oxidación con óxido de cobre a 190 °C.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g; [NaOH] = 2N; T = 190 °C							
Experimento	CuO (mol/mol LIG)	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
Cu-7	1,33	0	0,046	0,172	0,074	0,329	1,780
		10	0,037	0,168	0,080	0,371	1,316
		20	0,052	0,179	0,085	0,400	1,503
		35	0,043	0,163	0,096	0,445	1,579
		50	0,046	0,156	0,095	0,428	1,565
		70	0,045	0,156	0,109	0,514	1,762
		90	0,039	0,123	0,098	0,435	1,484
		120	0,036	0,095	0,092	0,426	1,416
Cu-8	2,66	0	0,042	0,184	0,079	0,364	1,634
		10	0,042	0,194	0,087	0,414	1,645
		20	0,048	0,199	0,108	0,499	1,788
		35	0,053	0,208	0,115	0,525	1,673
		50	0,054	0,201	0,130	0,596	1,990
		70	0,062	0,205	0,146	0,658	2,304
		90	0,059	0,182	0,144	0,649	2,056
		120	0,045	0,130	0,125	0,565	1,768
Cu-9	3,99	0	0,063	0,222	0,093	0,353	1,317
		10	0,054	0,213	0,108	0,513	1,660
		20	0,052	0,221	0,122	0,576	1,615
		35	0,053	0,213	0,129	0,597	1,686
		50	0,051	0,192	0,151	0,713	2,050
		70	0,053	0,186	0,164	0,769	2,152
		90	0,053	0,163	0,163	0,733	1,884
		120	0,050	0,139	0,154	0,689	1,814

3.3.3.- Resultados experimentales en la oxidación con oxígeno

La oxidación con oxígeno, a diferencia de las dos oxidaciones anteriores, se ha realizado introduciendo continuamente el oxígeno al reactor, permitiendo así que el oxígeno sobrante, junto a otros gases incondensables, abandonen el reactor. En estas condiciones, si la velocidad de transporte de oxígeno es suficientemente alta, una vez transcurrido un tiempo desde que se comienza a introducir oxígeno, la concentración del mismo alcanza en el líquido el valor de equilibrio y permanece en ese valor durante el resto de la oxidación. En un trabajo citado con anterioridad (**Salomon, 1979**), se midió el consumo de oxígeno durante la oxidación de lignina y se observó que, a temperaturas entre 160 y 200 °C, la mayor parte del consumo de oxígeno tiene lugar en los diez primeros minutos. En la experimentación realizada se ha observado que, en el momento en que se comienza a introducir el oxígeno al reactor, tiene lugar un aumento brusco de la temperatura que hace necesario aguardar un tiempo (de 5 a 10 minutos) a que la temperatura recupere el valor seleccionado en un principio. Una vez estabilizada la temperatura, se realiza la toma de la primera muestra (muestra a tiempo cero) y se empieza a contar el tiempo de reacción. Como el periodo de tiempo que transcurre entre la introducción del oxígeno y la toma de la primera muestra es aproximadamente igual al referido por **Salomon (1979)** como de mayor consumo de oxígeno, se puede suponer que una vez tomada la primera muestra, el consumo de oxígeno se normaliza y, por lo tanto, la concentración de oxígeno en el líquido permanece constante en el valor de equilibrio.

Dada la baja solubilidad del oxígeno en el medio de reacción, es necesario asegurarse que su dispersión en la disolución de la lignina es buena y, por lo tanto, no influye en la velocidad de reacción global del proceso. La dificultad de conocer este fenómeno en el equipo experimental de que se dispone, obliga a recurrir a información de otros autores. En otros trabajos se han establecido las condiciones

de agitación que dan lugar a una buena transferencia del oxígeno en el líquido. **Cooper y Rossano (1973)** fijan en 40.000 el valor mínimo del número de Reynolds que proporciona una buena mezcla. En un trabajo de deslignificación de madera con oxígeno-álcali, **Yasunaga y col.(1987)**, experimentando en un equipo similar al que se ha empleado en este trabajo, observaron que la deslignificación aumenta con la velocidad de agitación hasta el valor de 500 rpm y a partir de este valor se mantiene constante. Así pues, se ha tomado este valor como el mínimo para una buena difusión del oxígeno, y en todas las oxidaciones la velocidad de agitación se ha fijado en 500 rpm.

Las variables de la oxidación son, de nuevo, la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración de hidróxido sódico y la concentración de oxidante (la presión parcial, en el caso que nos ocupa). De nuevo, la bibliografía recoge muy pocos trabajos sobre los valores de las variables empleadas (**Kagawa y Rokugawa, 1971; Salomon, 1979; Dardelet y col., 1985a**). A continuación se recogen los valores de las variables que se han considerado óptimos por los autores anteriores.

Temperatura: Los trabajos revisados utilizan valores comprendidos entre 150 y 200 °C. El intervalo de temperatura es ahora más amplio que en las oxidaciones anteriores, aunque hay que destacar que la temperatura de 150 °C solo se ha empleado con éxito en la oxidación de protolignina (madera sin tratar) (**Dardelet y col. 1985a**), material que produce mayor rendimiento que la lignina kraft, por lo que, en nuestro caso, solo se ha tenido en cuenta en el estudio de catalizadores solubles (en tres de estos experimentos se trabajó a 150 °C). En el resto de las oxidaciones con oxígeno, que son la inmensa mayoría, se ha trabajado a las mismas temperaturas que se emplearon en las oxidaciones con nitrobenzeno y óxido de cobre, es decir 170, 180 y 190 °C.

Tiempo de reacción: Las oxidaciones que se han revisado se prolongaron entre 60 y 240 minutos, si bien la duración está relacionada con la temperatura de trabajo, que, a medida que disminuye, hace preciso recurrir a tiempos de reacción más largos. En el presente trabajo, al trabajar a temperaturas ligeramente superiores, el tiempo máximo de reacción se ha mantenido en **120 minutos**, aunque en un número de casos reducido se prolongó hasta **150 minutos**.

Presión de oxígeno: Los valores empleados en otros trabajos se mueven entre 5 y 13 atmósferas de presión total (presión de vapor más presión del oxígeno introducido). En este trabajo el intervalo de presiones se ha incrementado ligeramente para cubrir un mayor intervalo de presiones parciales de oxígeno, y por otro, porque, debido a que la temperatura (excepto en los tres experimentos realizados a 150 °C) es como mínimo de 170 °C, la presión de vapor que se tenga será siempre igual o superior a 7 atmósferas, por lo que al introducir el oxígeno se superará inevitablemente este valor. Es por ello que el intervalo de presiones (totales) se ha mantenido entre **10 y 15 atmósferas**, y se ha fijado en **7 atmósferas** para las oxidaciones a 150 °C.

Concentración de NaOH: En los trabajos revisados se encuentran valores de la concentración de NaOH de 2N y 3N. La escasa diferencia de rendimientos observada por algunos autores al cambiar la concentración de hidróxido sódico en este intervalo (**Salomon, 1979**) y la posibilidad observada por **Dardelet y col. (1985b)** de que la degradación de los productos sea más intensa en un medio fuertemente alcalino (2N-3N), ha hecho que se fije en 2N el valor máximo para la concentración de NaOH. En el conjunto de la experimentación se utilizaron concentraciones **0,5N, 1N, y 2N**, si bien, en casos aislados se emplearon concentraciones de NaOH distintas, por diferentes motivos que se citarán más adelante.

La Tabla 35 muestra las condiciones experimentales empleadas en la oxidación con oxígeno. Puede verse que, en los experimentos Ox-5 y Ox-6, la concentración de álcali no ha sido ninguna de las seleccionadas en un principio, sino que se ajustó el pH con NaOH hasta el valor de 11. En estos casos, el pH es suficientemente alcalino como para permitir que los grupos hidroxilo fenólicos de la lignina se encuentran totalmente disociados, con lo cual podrá iniciarse la reacción de oxidación a aldehídos, que, como ya se conoce, precisa de la disociación de estos grupos.

El análisis de los productos de reacción muestra unos cromatogramas coincidentes con los que se obtuvieron en la oxidación con óxido de cobre. La Figura 48 muestra uno de estos cromatogramas, donde, tras el pico correspondiente al aldehído siríngico, aparecen de nuevo dos picos no identificados. Como en el caso del oxidante anterior, se ha supuesto que corresponden a acetoguyacona y acetosiringona respectivamente, aunque sin descartar por completo que puedan corresponder a guayacol y 2,6 dimetoxi-fenol.

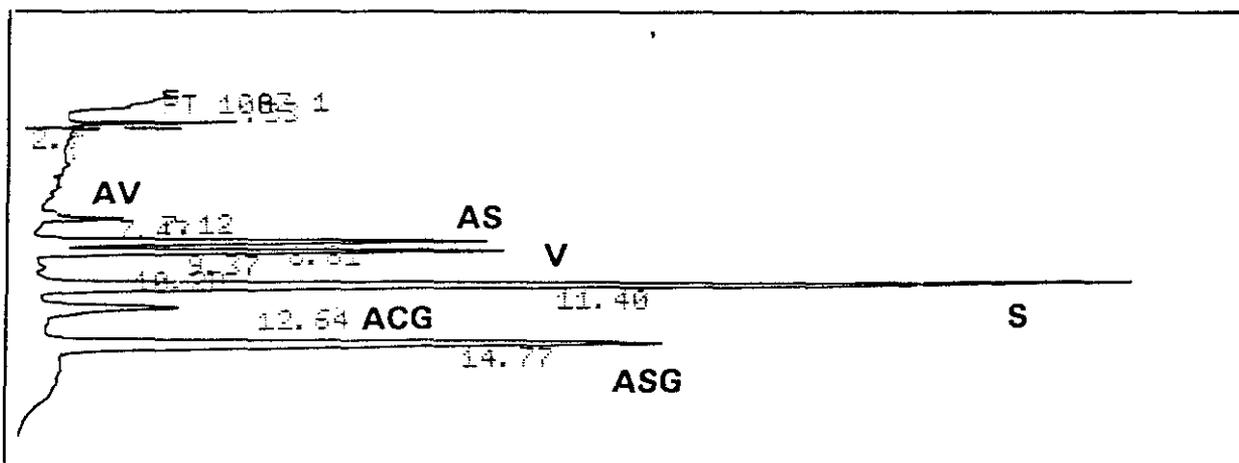


Figura 48.- Cromatograma de los productos de oxidación con oxígeno

Tabla 35. Oxidación de lignina con Oxígeno:
Condiciones de operación en los diferentes experimentos.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g (0,0376 moles)			
Experimento	T (°C)	[NaOH] (mol/l)	Presión (atm.)
Ox-1	180	2	12
Ox-2	180	2	15
Ox-3	180	1	12
Ox-4	180	1	15
Ox-5	180	hasta pH 11	12
Ox-6	180	hasta pH 11	15
Ox-7	170	2	10
Ox-8	170	2	15
Ox-9	170	1	10
Ox-10	170	1	15
Ox-11	180	0,5	15
Ox-12	180	0,5	12
Ox-13	170	0,5	15
Ox-14	170	0,5	10
Ox-15	190	1	15
Ox-16	190	0,5	15
Ox-17	190	2	15
Ox-18	190	2	13

En los experimentos de la Tabla 35, la reacción se llevó a cabo en medio acuoso alcalino y empleando oxígeno como oxidante. La duración de la reacción se prolongó durante 120 minutos. Los resultados de estos experimentos se han recogido en las Tablas 36 a 38, donde nuevamente se observa que los aldehídos son los productos mayoritarios, con el predominio de los derivados guayacilo sobre los siringilo. En estas tablas puede apreciarse un aumento continuado de la concentración de los derivados guayacilo con el tiempo, mientras que para los derivados siringilo se observa, en algunos casos, la presencia de un máximo. Esta última situación coincide con aquellos experimentos en los cuales la presión es

elevada ($P_{O_2} = 15$ atmósferas) y también lo es la temperatura ($190\text{ }^\circ\text{C}$), o bien en aquellos de presión elevada y concentración de NaOH reducida (0,5 N).

Tabla 36 a. Oxidación con oxígeno a $170\text{ }^\circ\text{C}$.

(Continúa en la Tabla 36 b)

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g; T = $170\text{ }^\circ\text{C}$								
Experimento	P (atm.)	[NaOH] (mol/l)	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
				AV	AS	V	S	
Ox-7	10	2	0	0,021	0,091	0,033	0,131	0,534
			10	0,031	0,124	0,045	0,151	0,632
			20	0,034	0,144	0,047	0,171	0,646
			35	0,046	0,180	0,067	0,218	0,823
			50	0,054	0,200	0,069	0,205	0,817
			70	0,063	0,229	0,082	0,263	0,954
			90	0,071	0,262	0,085	0,272	0,993
			120	0,078	0,262	0,100	0,320	1,117
Ox-8	15	2	0	0,031	0,118	0,041	0,132	0,507
			10	0,035	0,144	0,036	0,110	0,479
			20	0,043	0,165	0,042	0,127	0,537
			35	0,047	0,187	0,057	0,192	0,701
			50	0,052	0,196	0,053	0,144	0,609
			70	0,072	0,219	0,065	0,182	0,717
			90	0,079	0,228	0,075	0,197	0,780
			120	0,083	0,224	0,081	0,244	0,858
Ox-9	10	1	0	0,024	0,133	0,032	0,132	0,484
			10	0,040	0,189	0,053	0,189	0,677
			20	0,040	0,192	0,061	0,250	0,786
			35	0,043	0,197	0,061	0,236	0,761
			50	0,048	0,209	0,074	0,241	0,824
			70	0,083	0,312	0,115	0,374	1,172
			90	0,089	0,322	0,119	0,347	1,182
			120	0,090	0,274	0,118	0,364	1,145

Tabla 36 b. Oxidación con oxígeno a 170 °C.

(Continuación de la Tabla 36 a)

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g; T = 170 °C								
Experimento	P (atm.)	[NaOH] (mol/l)	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
				AV	AS	V	S	
Ox-10	15	1	0	0,019	0,096	0,033	0,156	0,487
			10	0,030	0,124	0,045	0,188	0,596
			20	0,031	0,106	0,048	0,205	0,634
			35	0,035	0,149	0,064	0,252	0,777
			50	0,049	0,193	0,071	0,278	0,861
			70	0,075	0,211	0,088	0,327	1,011
			90	0,074	0,213	0,093	0,352	1,050
			120	0,060	0,213	0,102	0,368	1,049
Ox-13	15	0,5	0	0,027	0,151	0,032	0,174	0,575
			10	0,033	0,141	0,048	0,207	0,654
			20	0,037	0,153	0,048	0,221	0,689
			35	0,038	0,186	0,071	0,270	0,819
			50	0,050	0,209	0,076	0,290	0,903
			70	0,056	0,219	0,082	0,314	0,959
			90	0,065	0,225	0,092	0,343	1,042
			120	0,064	0,199	0,094	0,272	0,861
Ox-14	10	0,5	0	0,024	0,104	0,036	0,171	0,536
			10	0,028	0,118	0,042	0,188	0,600
			20	0,031	0,125	0,043	0,196	0,628
			35	0,030	0,130	0,047	0,208	0,647
			50	0,045	0,147	0,052	0,219	0,747
			70	0,047	0,150	0,047	0,175	0,614
			90	0,047	0,164	0,058	0,233	0,749
			120	0,045	0,165	0,063	0,237	0,749

Tabla 37 a. Oxidación con oxígeno a 180 °C.

(Continúa en la Tabla 37 b)

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g; T = 180 °C								
Experimento	P (atm.)	[NaOH] (mol/l)	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
				AV	AS	V	S	
Ox-1	12	2	0	0,140	0,311	0,175	0,510	1,552
			10	0,147	0,178	0,160	0,396	1,196
			20	0,142	0,234	0,171	0,454	1,308
			35	0,142	0,028	0,158	0,313	0,795
			50	0,095	0,000	0,160	0,183	0,585
			70	0,052	0,000	0,141	0,096	0,373
			90	0,054	0,000	0,110	0,020	0,248
			120	0,043	0,000	0,056	0,002	0,127
Ox-2	15	2	0	0,090	0,004	0,196	0,401	0,818
			10	0,050	0,000	0,159	0,095	0,375
			20	0,040	0,000	0,109	0,012	0,202
			35	0,044	0,000	0,056	0,000	0,144
			50	0,037	0,000	0,027	0,000	0,082
			70	0,032	0,000	0,004	0,000	0,069
			90	0,026	0,000	0,000	0,000	0,035
			120	0,022	0,000	0,000	0,000	0,027
Ox-3	12	1	0	0,032	0,116	0,046	0,215	0,651
			10	0,039	0,142	0,055	0,246	0,748
			20	0,040	0,142	0,056	0,260	0,783
			35	0,062	0,177	0,079	0,285	0,901
			50	0,054	0,163	0,079	0,311	0,922
			70	0,056	0,171	0,081	0,323	0,951
			90	0,062	0,180	0,095	0,361	1,035
			120	0,069	0,187	0,098	0,393	1,096
Ox-4	15	1	0	0,023	0,116	0,052	0,227	0,666
			10	0,048	0,141	0,052	0,228	0,748
			20	0,044	0,176	0,072	0,294	0,879
			35	0,050	0,184	0,079	0,342	1,023
			50	0,048	0,203	0,089	0,351	1,056
			70	0,057	0,201	0,101	0,373	1,128
			90	0,062	0,186	0,098	0,386	1,089
			120	0,080	0,197	0,113	0,422	1,187

Tabla 37 b. Oxidación con oxígeno a 180 °C.

(Continuación de la Tabla 37 a)

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g; T = 180 °C								
Experimento	P (atm.)	[NaOH] (mol/l)	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
				AV	AS	V	S	
Ox-11	15	0,5	0	0,018	0,103	0,039	0,189	0,564
			10	0,025	0,119	0,047	0,217	0,645
			20	0,031	0,134	0,058	0,248	0,730
			35	0,042	0,149	0,068	0,284	0,815
			50	0,054	0,162	0,069	0,304	0,882
			70	0,059	0,176	0,086	0,331	0,939
			90	0,055	0,169	0,087	0,347	0,954
			120	0,063	0,140	0,091	0,298	0,848
Ox-12	12	0,5	0	0,030	0,100	0,039	0,189	0,554
			10	0,041	0,117	0,045	0,224	0,651
			20	0,043	0,126	0,053	0,236	0,708
			35	0,045	0,143	0,062	0,270	0,778
			50	0,051	0,149	0,070	0,291	0,833
			70	0,048	0,160	0,073	0,312	0,869
			90	0,049	0,154	0,078	0,327	0,893
			120	0,064	0,162	0,088	0,331	0,943
Ox-5	12	pH = 11	0	0,021	0,052	0,022	0,085	0,299
			10	0,015	0,051	0,018	0,093	0,295
			20	0,020	0,063	0,011	0,053	0,245
			35	0,027	0,078	0,014	0,054	0,302
			50	0,021	0,075	0,016	0,068	0,344
			70	0,009	0,051	0,012	0,054	0,272
			90	0,007	0,040	0,012	0,044	0,230
			120	0,005	0,035	0,010	0,037	0,192
Ox-6	15	pH = 11	0	0,019	0,077	0,028	0,150	0,461
			10	0,014	0,070	0,027	0,145	0,442
			20	0,012	0,060	0,026	0,131	0,404
			35	0,011	0,062	0,029	0,139	0,454
			50	0,010	0,058	0,027	0,129	0,424
			70	0,011	0,059	0,028	0,127	0,451
			90	0,011	0,060	0,023	0,107	0,428
			120	0,011	0,052	0,022	0,097	0,404

Tabla 38. Oxidación con oxígeno a 190 °C.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7.34 g; T = 190 °C								
Experimento	P (atm.)	[NaOH] (mol/l)	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
				AV	AS	V	S	
Ox-17	15	2	0	0,036	0,155	0,052	0,201	0,753
			10	0,050	0,186	0,070	0,269	0,899
			20	0,055	0,197	0,080	0,296	0,971
			35	0,053	0,204	0,084	0,309	0,973
			50	0,059	0,220	0,097	0,334	1,060
			70	0,061	0,229	0,103	0,376	1,123
			90	0,062	0,219	0,119	0,406	1,205
Ox-18	13	2	0	0,039	0,181	0,069	0,265	0,879
			10	0,043	0,205	0,076	0,307	0,997
			20	0,047	0,203	0,072	0,240	0,894
			35	0,056	0,225	0,090	0,314	1,063
			50	0,060	0,234	0,102	0,348	1,166
			70	0,069	0,246	0,110	0,382	1,226
			90	0,071	0,248	0,117	0,406	1,307
Ox-15	15	1	0	0,015	0,115	0,049	0,166	0,578
			10	0,022	0,137	0,068	0,212	0,745
			20	0,024	0,144	0,067	0,228	0,771
			35	0,027	0,133	0,064	0,201	0,680
			50	0,037	0,179	0,092	0,286	0,941
			70	0,046	0,179	0,102	0,318	1,022
			90	0,043	0,169	0,112	0,356	1,073
Ox-16	15	0,5	0	0,014	0,107	0,042	0,162	0,536
			10	0,020	0,106	0,052	0,162	0,606
			20	0,020	0,122	0,052	0,167	0,563
			35	0,028	0,147	0,070	0,246	0,754
			50	0,027	0,138	0,075	0,263	0,776
			70	0,028	0,131	0,083	0,297	0,841
			90	0,028	0,126	0,086	0,287	0,840
120	0,031	0,104	0,088	0,275	0,776			

3.3.4.- Resultados experimentales en la oxidación con oxígeno y catalizadores

Se ha realizado una segunda serie de experimentos para verificar el posible efecto catalítico que algunos metales de transición parecen tener cuando se emplean en la oxidación de lignina a vainillina (y aldehído sirfínico) empleando oxígeno. Es un hecho conocido que algunos metales de transición catalizan reacciones orgánicas de oxidación (Lyons, 1984), debido a esto, su utilización se ha extendido a la síntesis de productos tales como ácido acético, acetona, óxido de propileno o ácido benzoico. Se conoce el efecto catalítico de sales de cobre, cobalto, hierro y manganeso sobre la oxidación de fenoles, aunque su aplicación a un compuesto fenólico como la lignina está escasamente desarrollada, y al igual que en la oxidación no catalítica de la lignina, se ha encontrado muy poca información sobre el empleo de catalizadores en reacciones oxígeno-lignina.

Entre los trabajos que tratan este tema, el de Salomon (1979) propone el uso conjunto de oxígeno y óxido de cobre para oxidar lignina precipitada de una lejía kraft mediante acidificación. En las condiciones de trabajo empleadas ([NaOH] = 2N, T = 180 °C, t = 2 horas, CuO/LIG = 0,0125 mol/g y P O₂ de 4 a 10 atm.) este autor obtuvo rendimientos en aldehídos de 2,65 % en S y de 1,20 % en V, lo que, en su caso, supuso un aumento del rendimiento en S del 30 % respecto al que consiguió sin emplear óxido de cobre.

Aunque el rendimiento conseguido por Salomon (1979) es bastante reducido frente al conseguido con otros oxidantes (por ejemplo, nitrobenzeno), parece demostrar que existe un efecto catalítico del óxido de cobre, o bien que es el propio óxido de cobre el que actúa como oxidante. Posteriormente, Yasunaga y col. (1987) añadieron complejos de cobalto para acelerar la deslignificación de madera de abedul (*Betula Papyrifera*) en el sistema oxígeno-álcali (NaHCO₃ = 20 % sms - sobre madera seca-, T = 100-150 °C, P O₂ = 1 MPa, Co = 2,5 % sms). Según

estos autores (Yasunaga y col., 1987), la adición del complejo de cobalto aceleró el consumo de oxígeno en los instantes iniciales de la reacción, favoreciendo la deslignificación, lo que quedó reflejado en el menor índice Kappa de las pastas obtenidas (medida de la lignina residual en la pasta). Asimismo, observaron que la difusión del oxígeno en el medio de reacción se favoreció aumentando la agitación hasta 500 rpm.

En un trabajo orientado a la obtención de fenoles a partir de lignina, Hirose y col. (1985) emplearon sales de cobalto en la oxidación de lignina de conífera en el sistema oxígeno-álcali. Trabajando a temperaturas moderadas y tiempos de reacción largos ($T = 127-165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 4,5 - 8,5$ horas, 25 ml 12 % NaOH/g LIG, $\text{Co}^{3+} = 5,3$ mmol/g LIG, $P_{\text{O}_2} = 5$ Kg/cm²) obtuvieron vainillina como producto mayoritario de la reacción (13,7 %), junto a cantidades menores de acetoguaiacona y ácido vainillínico (entre 5 y 6 % en conjunto).

Estos antecedentes permiten suponer que la oxidación de la lignina por el oxígeno puede mejorarse con el uso de sales de metales de transición, tales como cobre y cobalto. Pero el empleo de estas sales presenta el inconveniente de su insolubilidad en el medio alcalino en el que transcurre la reacción. La lignina del proceso kraft, así como otros derivados de lignina, es difícil de disolver completamente en los disolventes más usuales; uno de los mejores disolventes que se conocen son las disoluciones de álcalis; por otro lado, la oxidación a aldehídos fenólicos, como vainillina y aldehído siríngico, transcurre siempre en medio alcalino, por lo que este medio es doblemente necesario, pues provoca la completa disolución de la lignina y favorece su oxidación a aldehídos.

Cuando se emplea oxígeno como oxidante, éste debe pasar, en primer lugar, a la disolución, donde reacciona con la lignina disuelta. Sin embargo, la solubilidad del oxígeno es muy baja en la disolución alcalina, y disminuye aún más si se

emplean temperaturas elevadas (como en el caso que nos ocupa, donde la reacción transcurre entre 160 y 190 °C). La conversión de lignina a aldehídos por oxidación con oxígeno es una reacción heterogénea que necesita de dos pasos sucesivos: el transporte del oxígeno del gas al líquido y la reacción química. La baja solubilidad del oxígeno en el líquido va a hacer que el transporte entre fases sea un proceso lento, que determinará, por lo tanto, la velocidad global de la reacción. El empleo de catalizadores en esta reacción de oxidación va a suponer la intervención de una nueva especie en el mecanismo de la reacción. Cuando el catalizador (sales metálicas) no es soluble en la fase líquida (disolución alcalina de lignina), la fenomenología se complica, pues ahora es necesario que se produzca el paso del oxígeno desde la fase gas a la fase líquida, y una vez en el seno del líquido, su transporte a la superficie del sólido (partículas del catalizador en suspensión). A su vez, la lignina disuelta en el líquido deberá difundirse desde el seno de éste a la superficie del catalizador, lugar donde ocurre la reacción. En último lugar, una vez formados los productos, éstos se difunden en sentido inverso a los reactantes, desde la partícula del catalizador hacia el seno del líquido. Se comprende así que si las etapas de transferencia de materia van a ser las controlantes de la velocidad global del proceso, se busque la manera de aumentar su velocidad, reduciendo su resistencia lo máximo posible. Por lo tanto, la búsqueda de catalizadores de oxidación de la lignina se ha dirigido principalmente a buscar sales metálicas solubles en medio alcalino (catálisis homogénea) y se ha comparado su efecto con el de las sales insolubles en álcali (catálisis heterogénea).

La información existente sobre oxidación catalítica de lignina no ha permitido establecer con claridad unos valores de las variables del proceso que sean el punto de partida para buscar una mejora en los rendimientos, por lo que se ha tomado la decisión de emplear algunas de las condiciones de las oxidaciones no catalíticas y, añadiendo el catalizador en diversas concentraciones, verificar su efecto sobre los rendimientos. Por lo tanto, los valores de la temperatura, el tiempo de reacción, la

concentración de hidróxido sódico y la presión de oxígeno en el reactor, quedan, por lo general, dentro de los intervalos establecidos en el Apartado 3.3.3. para la oxidación con oxígeno, y solo en algunos casos (Ox-46, Ox-47 y Ox-48) se ha trabajado fuera de estos intervalos de las variables. La Tabla 39 es una prolongación de la Tabla 35, y en ella se muestran con detalle las condiciones experimentales de las oxidaciones catalíticas de lignina.

Notas a las observaciones de la Tabla 39.

- (1): Rendimiento a los 150 minutos.
- (2): Se emplea aire como oxidante.
- (3): La lignina se disuelve en 600 ml de ETG/NaOH 4% (1/5 en volumen).
- (4): Se emplea un catalizador de Pd impregnado en alúmina.
- (5): Se emplea un catalizador de Pd impregnado en alúmina.
- (6): Se emplea Salen Co, bis-(saliciden) etilendiamina, sal de cobalto soluble en álcali
- (7): MEC: metil-etil-cetona

Tabla 39. Oxidación de lignina con Oxígeno y Catalizadores: Condiciones de operación.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g (0,0376 moles)						
Experimento	T (°C)	[NaOH] (mol/l)	Presión (atm.)	Catalizador (mol/mol LIG)	0,0402 mol de LIG	Observación
Ox-19	190	8	13	CuSO ₄ ·5H ₂ O:	0,161	(1)
Ox-20	170	4	15	CoCl ₂ ·6H ₂ O:	0,422	(1)
Ox-21	170	4	15	CuSO ₄ ·5H ₂ O:	0,422	(1)
Ox-22	180	4	15	CuSO ₄ ·5H ₂ O:	0,424	(1)
Ox-23	180	4	15	CoCl ₂ ·6H ₂ O:	0,421	(1)
Ox-24	190	4	15	CoCl ₂ ·6H ₂ O:	0,422	(1)
Ox-25	180	4	15	CoCl ₂ ·6H ₂ O:	0,626	(1)
Ox-26	170	4	15	CoCl ₂ ·6H ₂ O:	0,627	(1)
Ox-27	190	4	15	CoCl ₂ ·6H ₂ O:	0,627	(1)
Ox-28	190	4	15	CuSO ₄ ·5H ₂ O:	0,628	(1)
Ox-29	170	4	15	CuSO ₄ ·5H ₂ O:	0,628	(1)
Ox-30	170	4	16	CuSO ₄ ·5H ₂ O:	0,628	(1)(2)
Ox-31	180	4	19	CuSO ₄ ·5H ₂ O:	0,628	(1)(2)
Ox-32	170	4	10	CuSO ₄ ·5H ₂ O:	0,249	(3)
Ox-33	180	4	15	CuSO ₄ ·5H ₂ O:	0,448	(3)
Experimento	T (°C)	[NaOH] (mol/l)	Presión (atm.)	Catalizador (g/mol LIG)	0,0402 mol de LIG	Observación
Ox-36	170	4	10	Catalizador 1: 9,94		(4)
Ox-37	170	4	10	Catalizador 2: 9,94		(5)
Ox-38	180	4	15	Catalizador 1: 19,87		(4)
Ox-39	180	4	15	Catalizador 2: 19,87		(5)
Ox-40	190	4	15	Catalizador 1: 20,12		(4)
Ox-41	190	4	15	Catalizador 2: 19,62		(5)
Ox-42	170	4	10	Catalizador 1: 9,94		(4)
Ox-43	180	6	15	Catalizador 1: 9,94		(4)
Experimento	T (°C)	[NaOH] (mol/l)	Presión (atm.)	Catalizador (mol/mol LIG)	0,0402 mol de LIG	Observación
Ox-45	180	4	15	Salen Co: 0,529		(6)
Ox-46	150	1	7	Salen Co: 0,352		(6)
Ox-47	150	1	7	Salen Co: 3,621		(6)
Ox-48	150	1	7	Salen Co-MEC: 0,708		(6) (7)
Ox-49	170	1	11	Salen Co-MEC: 0,713		(6) (7)
Ox-50	180	1	14	Salen Co-MEC: 0,733		(6) (7)

Catálisis heterogénea

En los experimentos del Ox-19 al Ox-31 se ha añadido al inicio del calentamiento las cantidades indicadas de sales de cobre (II) y cobalto (II), como en el caso de las oxidaciones no catalíticas, se ha esperado hasta que la temperatura se estabiliza en la temperatura de trabajo, para introducir el oxígeno al reactor y comenzar la toma de muestras. A partir de la toma de la primera muestra, la reacción se ha mantenido durante 150 minutos a temperatura constante (30 minutos más que en las oxidaciones no catalíticas). Los experimentos Ox-30 y Ox-31 emplearon aire como oxidante; por ello y para compensar la menor presión parcial de oxígeno que comporta la sustitución, la presión del aire se ha aumentado respecto a la de los experimentos que emplean oxígeno puro. Los experimentos del Ox-36 al Ox-43 se realizaron para probar el efecto de dos catalizadores ya desarrollados. Se trata de dos catalizadores de paladio soportados en alúmina, las características de ambos se muestran en la Tabla 40. Como en los casos anteriores, el catalizador se añade a la disolución de lignina al inicio del calentamiento, para posteriormente introducir el oxígeno al reactor.

En las oxidaciones con sales de cobre (II) y con sales de cobalto (III) se ha observado que, durante el transcurso de la reacción, las concentraciones de los productos aumentan continuamente; si bien en algún caso, parece existir un máximo para los derivados siringilo al final de la segunda hora de reacción, como puede verse en los resultados que muestran las Tablas 41 y 42. Comparando los resultados de la adición de sales de cobalto con los de adición de sales de cobre, se aprecia una mayor concentración de los productos de interés en las reacciones catalizadas por cobre, aunque en comparación con las oxidaciones no catalizadas, no se encuentra un aumento significativo en los rendimientos.

Los resultados de la oxidación empleando catalizadores comerciales, se muestran en la Tabla 43; en dichos resultados destacan las bajas concentraciones de productos obtenidas, inferiores a las que se obtuvieron sin catalizador. Como en casos anteriores, dentro del intervalo estudiado, las concentraciones aumentan continuamente con el tiempo.

Tabla 40. Características de los catalizadores de oxidación.

Catalizador 1	Catalizador 2
Composición: 0,5 % de Pd sobre γ -Alúmina	Composición: 0,5 % de Pd sobre γ -Alúmina
Geometría: esférica	Geometría: cilíndrica
Tamaño (mm): 0,4 - 0,6	Tamaño (mm): 3,24 x 3,60
Densidad aparente (Kg. m ⁻³): 819	Densidad aparente (Kg. m ⁻³): 1560
Porosidad interna: 0,68	Porosidad interna: 0,585
Area BET (m ² . g ⁻¹): 243	Area BET (m ² . g ⁻¹): 100

Tabla 41 a. Oxidación con oxígeno catalizada por CuO.

(Continúa en la Tabla 41 b)

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g							
Experimento	Condiciones:	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
Ox-21	P = 15 atm. T = 170 °C [NaOH] = 1N CuO = 0,422 mol/mol LIG	0	0,022	0,124	0,045	0,183	0,558
		10	0,027	0,163	0,059	0,243	0,730
		20	0,031	0,185	0,070	0,263	0,734
		35	0,044	0,188	0,074	0,275	0,849
		50	0,054	0,207	0,081	0,293	0,919
		70	0,065	0,227	0,094	0,349	1,036
		90	0,062	0,230	0,104	0,367	1,056
		120	0,082	0,261	0,116	0,338	1,042
Ox-29	P = 15 atm. T = 170 °C [NaOH] = 1N CuO = 0,628 mol/mol LIG	0	0,019	0,131	0,051	0,198	0,566
		10	0,020	0,137	0,048	0,197	0,530
		20	0,022	0,154	0,060	0,237	0,678
		35	0,040	0,180	0,072	0,237	0,720
		50	0,035	0,198	0,071	0,208	0,679
		70	0,041	0,193	0,078	0,210	0,666
		90	0,044	0,213	0,099	0,355	0,998
		120	0,052	0,197	0,102	0,285	0,819
Ox-30	P = 16 atm. T = 170 °C [NaOH] = 1N CuO = 0,628 mol/mol LIG Se ha empleado aire como oxidante	0	0,013	0,081	0,081	0,263	0,651
		10	0,009	0,077	0,057	0,157	0,410
		20	0,028	0,161	0,069	0,238	0,717
		35	0,025	0,183	0,073	0,221	0,669
		50	0,025	0,165	0,062	0,198	0,644
		70	0,023	0,161	0,057	0,174	0,524
		90	0,026	0,175	0,070	0,214	0,702
		120	0,031	0,188	0,077	0,221	0,701
150	0,030	0,169	0,084	0,240	0,738		

Tabla 41 b. Oxidación con oxígeno catalizada por CuO.

(Continuación de la Tabla 41 a)

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g							
Experimento	Condiciones:	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
Ox-22	P = 15 atm. T = 180 °C [NaOH] = 1N CuO = 0,424 mol/mol LIG	0	0,035	0,151	0,060	0,247	0,743
		10	0,039	0,181	0,073	0,271	0,839
		20	0,044	0,197	0,081	0,299	0,920
		35	0,057	0,211	0,087	0,308	0,960
		50	0,062	0,207	0,090	0,345	1,033
		70	0,075	0,222	0,105	0,360	1,062
		90	0,074	0,214	0,103	0,329	0,986
		150	0,084	0,222	0,124	0,401	1,127
Ox-31	P = 19 atm. T = 180 °C [NaOH] = 1N CuO = 0,628 mol/mol LIG Se ha empleado aire como oxidante	0	0,018	0,135	0,056	0,207	0,638
		10	0,021	0,145	0,057	0,208	0,632
		20	0,024	0,157	0,067	0,212	0,649
		35	0,026	0,166	0,073	0,246	0,741
		50	0,028	0,160	0,080	0,250	0,743
		70	0,031	0,163	0,089	0,322	0,864
		90	0,034	0,166	0,094	0,292	0,820
		150	0,031	0,172	0,102	0,328	0,888
Ox-28	P = 15 atm. T = 190 °C [NaOH] = 1N CuO = 0,628 mol/mol LIG	0	0,033	0,154	0,075	0,292	0,792
		10	0,022	0,143	0,063	0,224	0,642
		20	0,031	0,171	0,073	0,233	0,706
		35	0,026	0,161	0,077	0,231	0,713
		50	0,033	0,170	0,096	0,305	0,875
		70	0,044	0,161	0,102	0,303	0,851
		90	0,040	0,170	0,109	0,315	0,903
		150	0,033	0,143	0,108	0,309	0,843
Ox-19	P = 13 atm. T = 190 °C [NaOH] = 2N CuO = 0,161 mol/mol LIG	0	0,040	0,163	0,064	0,260	0,819
		10	0,038	0,169	0,068	0,268	0,838
		20	0,041	0,186	0,072	0,281	0,911
		35	0,045	0,192	0,083	0,312	0,959
		50	0,050	0,190	0,089	0,331	1,006
		70	0,056	0,204	0,093	0,351	1,064
		90	0,066	0,213	0,109	0,381	1,142
		150	0,070	0,211	0,120	0,410	1,186
		150	0,071	0,212	0,133	0,444	1,252

Tabla 42 a. Oxidación con oxígeno catalizada por CoO.

(Continúa en la Tabla 42 b)

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g							
Experimento	Condiciones:	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
Ox-20	P = 15 atm. T = 170 °C [NaOH] = 1N CoO = 0,422 mol/mol LIG	0	0,014	0,105	0,038	0,174	0,514
		10	0,018	0,125	0,050	0,217	0,635
		20	0,024	0,134	0,054	0,225	0,662
		35	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		50	0,031	0,163	0,072	0,278	0,798
		70	0,053	0,190	0,083	0,316	0,922
		90	0,056	0,185	0,088	0,328	0,931
		120	0,062	0,198	0,099	0,322	0,942
		150	0,073	0,199	0,117	0,412	1,129
Ox-26	P = 15 atm. T = 170 °C [NaOH] = 1N CoO = 0,627 mol/mol LIG	0	0,014	0,098	0,041	0,175	0,497
		10	0,016	0,118	0,048	0,206	0,579
		20	0,029	0,151	0,067	0,235	0,638
		35	0,024	0,140	0,072	0,251	0,691
		50	0,051	0,185	0,090	0,304	0,857
		70	0,040	0,165	0,078	0,292	0,804
		90	0,032	0,168	0,083	0,284	0,760
		120	0,027	0,151	0,091	0,272	0,708
		150	0,055	0,187	0,103	0,312	0,855
Ox-23	P = 15 atm. T = 180 °C [NaOH] = 1N CoO = 0,421 mol/mol LIG	0	0,004	0,076	0,040	0,189	0,506
		10	0,013	0,106	0,040	0,121	0,394
		20	0,024	0,133	0,058	0,180	0,544
		35	0,025	0,144	0,064	0,200	0,607
		50	0,032	0,161	0,074	0,193	0,612
		70	0,034	0,169	0,088	0,259	0,748
		90	0,034	0,176	0,082	0,203	0,655
		120	0,041	0,171	0,109	0,314	0,852
		150	0,039	0,158	0,117	0,331	0,891

Tabla 42 b. Oxidación con oxígeno catalizada por CoO.

(Continuación de la Tabla 42 a)

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g							
Experimento	Condiciones:	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
Ox-25	P = 15 atm. T = 180 °C [NaOH] = 1N CoO = 0,626 mol/mol LIG	0	0,022	0,124	0,044	0,177	0,569
		10	0,024	0,128	0,044	0,167	0,556
		20	0,026	0,136	0,054	0,191	0,602
		35	0,040	0,166	0,067	0,201	0,621
		50	0,045	0,172	0,075	0,244	0,769
		70	0,048	0,171	0,079	0,211	0,646
		90	0,056	0,175	0,095	0,292	0,843
		120	0,086	0,177	0,093	0,248	0,771
Ox-24	P = 15 atm. T = 190 °C [NaOH] = 1N CoO = 0,422 mol/mol LIG	0	0,020	0,119	0,048	0,192	0,586
		10	0,013	0,105	0,047	0,158	0,483
		20	0,036	0,147	0,071	0,235	0,722
		35	0,020	0,116	0,063	0,183	0,537
		50	0,057	0,173	0,092	0,291	0,875
		70	0,019	0,127	0,081	0,246	0,669
		90	0,061	0,137	0,101	0,309	0,856
		120	0,034	0,133	0,105	0,263	0,776
Ox-27	P = 15 atm. T = 190 °C [NaOH] = 1N CoO = 0,627 mol/mol LIG	0	0,011	0,089	0,037	0,170	0,467
		10	0,013	0,106	0,050	0,218	0,590
		20	0,016	0,111	0,056	0,225	0,623
		35	0,018	0,106	0,063	0,256	0,659
		50	0,018	0,113	0,071	0,264	0,695
		70	0,015	0,103	0,082	0,312	0,760
		90	0,026	0,125	0,107	0,354	0,901
		120	0,021	0,091	0,103	0,360	0,847
		150	0,020	0,083	0,116	0,402	0,903

Tabla 43. Oxidación con oxígeno y catalizadores industriales.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g							
Experimento	Condiciones:	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
Ox-36	P = 10 atm. T = 170 °C [NaOH] = 1N Cat. 1 = 9,94 g/mol LIG	0	0,020	0,107	0,038	0,166	0,485
		35	0,028	0,137	0,053	0,205	0,603
		70	0,049	0,176	0,068	0,251	0,754
		120	0,051	0,192	0,086	0,317	0,913
Ox-42	P = 10 atm. T = 170 °C [NaOH] = 1N Cat. 1 = 9,94 g/mol LIG	0	0,018	0,083	0,026	0,098	0,473
		35	0,023	0,125	0,045	0,189	0,622
		70	0,030	0,158	0,051	0,176	0,643
		120	0,041	0,194	0,068	0,201	0,505
Ox-43	P = 15 atm. T = 180 °C [NaOH] = 1,5N Cat. 1 = 9,94 g/mol LIG	0	0,013	0,123	0,040	0,143	0,592
		35	0,042	0,152	0,060	0,204	0,775
		70	0,038	0,157	0,072	0,276	0,823
		120	0,053	0,157	0,088	0,255	0,553
Ox-38	P = 15 atm. T = 180 °C [NaOH] = 1N Cat. 1 = 19,87 g/mol LIG	0	0,023	0,091	0,031	0,115	0,454
		35	0,031	0,133	0,049	0,169	0,623
		70	0,042	0,159	0,070	0,222	0,750
		120	0,047	0,165	0,086	0,269	0,567
Ox-40	P = 15 atm. T = 190 °C [NaOH] = 1N Cat. 1 = 20,12 g/mol LIG	0	0,027	0,109	0,039	0,188	0,543
		35	0,048	0,116	0,055	0,162	0,592
		70	0,052	0,121	0,079	0,224	0,690
		120	0,040	0,097	0,072	0,197	0,405
Ox-37	P = 10 atm. T = 170 °C [NaOH] = 1N Cat. 2 = 9,94 g/mol LIG	0	0,018	0,093	0,022	0,081	0,290
		35	0,030	0,128	0,033	0,120	0,431
		70	0,028	0,142	0,051	0,173	0,560
		120	0,052	0,193	0,064	0,185	0,662
Ox-39	P = 15 atm. T = 180 °C [NaOH] = 1N Cat. 2 = 19,87 g/mol LIG	0	0,026	0,093	0,030	0,060	0,410
		35	0,038	0,139	0,051	0,165	0,615
		70	0,037	0,141	0,063	0,196	0,684
		120	0,045	0,154	0,079	0,237	0,514
Ox-41	P = 15 atm. T = 190 °C [NaOH] = 1N Cat. 2 = 19,62 g/mol LIG	0	0,019	0,117	0,043	0,143	0,536
		35	0,026	0,140	0,065	0,185	0,647
		70	0,045	0,132	0,075	0,205	0,739
		120	0,052	0,126	0,104	0,259	0,541

Catálisis homogénea

Ya se ha mencionado la ventaja que representa el tener en la misma fase la lignina y el catalizador. Para conseguirlo, esta parte del trabajo se ha orientado en dos direcciones, la primera de ellas ha consistido en modificar el medio de reacción de manera que permita, al mismo tiempo, mantener condiciones alcalinas y disolver la lignina y la sal de catalizador. La segunda, consiste en buscar una forma soluble del catalizador en el medio alcalino de la reacción.

En el primer caso, la mezcla de reacción se modificó añadiendo etilenglicol (de ahora en adelante ETG), un disolvente de la lignina en el que se pudo disolver también el sulfato de cobre. En un ensayo preliminar, se procedió a disolver la sal de cobre en etilenglicol, añadir agua en proporción 2,5/1 ETG, agitar bien y añadir disolución 2N de NaOH en proporción 2,5/1 ETG. Al calentar a ebullición la disolución, no se observó precipitado alguno, por lo que la mezcla ETG/disolución 1N de NaOH (1/5) se empleó como disolvente en las oxidaciones Ox-32 y Ox-33. Los resultados de estos ensayos se muestran en las Tabla 44.

Los resultados de la oxidación muestran, como hecho más destacado, la total ausencia de aldehídos entre los productos de reacción, junto a la presencia de cantidades considerables de dos productos. Estos productos poseen tiempos de elución y espectros en el ultravioleta similares a los de los ácidos vainillínico y siríngico, por lo que en la Tabla 44 se han considerado como tales.

La segunda serie de experimentos se ha realizado utilizando como catalizador el compuesto: Co (II) bis-(saliciliden)-etilendiamina (en adelante: Salen Co), empleado como catalizador en la oxidación de fenoles a quinonas (Lyons, 1984). Este compuesto ha sido usado por Yasunaga y col. (1987) para la deslignificación con oxígeno en medio alcalino. En este trabajo, la sal de cobalto se ha disuelto en

una disolución diluida de NaHCO_3 , que es el medio en que transcurre la deslignificación. La solubilidad de la sal en la disolución de bicarbonato permite suponer que es también soluble en disoluciones de álcali más concentradas. Por ello, se realizó una prueba de solubilidad de la sal en una disolución de NaOH 1N, en la que se logró la completa disolución del complejo de cobalto.

El siguiente paso fue añadir Salen Co a la disolución de NaOH en la que se disuelve la lignina y realizar la oxidación en condiciones similares a las empleadas para las oxidaciones no catalíticas. Sin embargo, los valores que toman algunas variables de la oxidación son, en ocasiones, algo inferiores a las utilizadas para la oxidación con oxígeno. En tres de estos experimentos (Ox-46, Ox-47 y Ox-48), se trabajó a 150 °C, muy por debajo de las temperaturas más adecuadas para la oxidación de la lignina a aldehídos fenólicos. El objetivo de estos experimentos fue buscar el efecto catalítico a temperaturas más suaves, en las cuales la posible descomposición de los productos o de la sal de cobalto estaría menos favorecida. En otros casos (experimentos Ox-46 a Ox-50), se redujo a 0,25N la concentración de NaOH , para ajustarse, en lo posible, a las bajas concentraciones de álcali empleadas en el trabajo de referencia (Yasunaga y col., 1987).

En las Tabla 45 pueden verse los resultados de estos ensayos, Ox-45 a Ox-50 respectivamente, que muestran concentraciones reducidas, inferiores incluso a las que se obtienen sin emplear sales de cobalto. En esta serie de experimentos se aprecia el aumento progresivo de la concentración de los productos con el tiempo de reacción.

Tabla 44. Oxidación con oxígeno catalizada por CuO.

Lignina disuelta en una mezcla Etilenglicol-NaOH 1N

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; Disolvente: ETG/NaOH 1N, 1/5 (v/v); LIG inicial = 7,34 g							
Experimento	Condiciones:	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
Ox-32	P = 10 atm. T = 170 °C CuO = 0,429 mol/mol LIG	0	0,009	0,092	0,035	0,152	0,395
		10	0,018	0,165	0,060	0,286	0,900
		35	0,023	0,162	0,057	0,269	0,863
		70	0,041	0,170	0,060	0,280	0,881
		120	0,041	0,163	0,059	0,255	0,802
Ox-33	P = 15 atm. T = 180 °C CuO = 0,448 mol/mol LIG	0	0,038	0,158	0,071	0,309	0,839
		10	0,031	0,162	0,066	0,306	0,742
		35	0,034	0,161	0,077	0,346	0,811
		70	0,043	0,183	0,085	0,377	0,901
		120	0,054	0,200	0,110	0,422	0,993

Tabla 45. Oxidación con oxígeno catalizada por Salen Co.

Salen Co: Co (II) bis-(saliciliden)-etilendiamina

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 575 ml; LIG inicial = 7,34 g							
Experimento	Condiciones:	tiempo (min)	Concentraciones (g/l)				Total
			AV	AS	V	S	
Ox-46	P = 7 atm. T = 150 °C [NaOH] = 0,25N Salen Co = 0,352 mol/mol LIG	0	0,001	0,072	0,027	0,141	0,360
		35	0,016	0,105	0,033	0,210	0,484
		70	0,015	0,104	0,038	0,226	0,510
		120	0,027	0,106	0,041	0,192	0,502
Ox-47	P = 7 atm. T = 150 °C [NaOH] = 0,25N Salen Co = 3,621 mol/mol LIG	0	0,009	0,057	0,017	0,109	0,280
		35	0,012	0,076	0,028	0,139	0,365
		70	0,013	0,084	0,032	0,151	0,397
		120	0,019	0,104	0,036	0,217	0,502
Ox-48	P = 7 atm. T = 150 °C [NaOH] = 0,25N Salen Co = 0,708 mol/mol LIG MEC = 0,1 ml	0	0,010	0,065	0,022	0,112	0,303
		35	0,015	0,085	0,029	0,147	0,398
		70	0,019	0,107	0,037	0,174	0,474
		120	0,026	0,130	0,046	0,205	0,554
Ox-49	P = 11 atm. T = 170 °C [NaOH] = 0,25N Salen Co = 0,713 mol/mol LIG MEC = 0,1 ml	0	0,018	0,085	0,032	0,155	0,432
		35	0,030	0,101	0,043	0,199	0,533
		70	0,025	0,111	0,051	0,241	0,605
		120	0,027	0,102	0,065	0,256	0,622
Ox-45	P = 15 atm. T = 180 °C [NaOH] = 1N Salen Co = 0,529 mol/mol LIG	0	0,014	0,098	0,033	0,119	0,555
		35	0,039	0,182	0,083	0,226	0,713
		70	0,026	0,139	0,064	0,202	0,686
		120	0,049	0,160	0,093	0,283	0,584
Ox-50	P = 14 atm. T = 180 °C [NaOH] = 0,25N Salen Co = 0,733 mol/mol LIG MEC = 0,1 ml	0	0,032	0,148	0,051	0,200	0,596
		35	0,031	0,138	0,060	0,234	0,646
		70	0,042	0,143	0,086	0,299	0,814
		120	0,022	0,050	0,066	0,216	0,549

3.4.- INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Antes de exponer los resultados de las oxidaciones, es necesario definir los conceptos de **conversión** de un reaccionante y los de **rendimiento** y **selectividad** de un producto. Convenientemente definidos, estos parámetros dan información cuantitativa sobre la extensión en que se ha producido una reacción química (la oxidación, en este caso) y sobre la distribución de los productos a que da lugar; de esta manera, se establecen unas "escalas" que permiten comparar diferentes oxidantes o diferentes condiciones de reacción.

Un aspecto de interés en una reacción química es conocer en qué medida ha tenido lugar la reacción, cualquiera que sea ésta e independientemente de los productos a que dé lugar; o lo que es igual, la cantidad de reactante que se ha transformado. Para cuantificarlo se define la **conversión** como la fracción de un reactante que se ha convertido en producto. En este caso, la conversión (representada por X) es la fracción de lignina que reacciona, referida a la lignina inicial introducida al reactor. La ecuación [23] muestra, en su primera igualdad, la expresión de la conversión como una función de la cantidad de lignina en cada instante (LIG) y de la lignina al inicio de la reacción (LIG_o). De la ecuación se desprende también que la conversión es una magnitud adimensional, cuyo valor es independiente de las unidades elegidas para expresar la cantidad de reactante (en este caso las cantidades de lignina, "LIG", se han expresado en gramos).

$$X = \frac{LIG_o - LIG}{LIG_o} = \frac{\sum P_i}{LIG_o} \quad [23]$$

De acuerdo con esta ecuación, la medida de la concentración de lignina, proporciona el dato de conversión que se busca. Sin embargo, los métodos conocidos para el análisis de la lignina (absorbancia UV y residuo insoluble en

ácido) no son adecuados para este fin, la propia heterogeneidad de la alcali-lignina (en cuanto a composición y peso molecular) hace que no toda ella sea insoluble en ácido y sea imposible recurrir a este método para su determinación. Por otra parte, en la medida de su absorbancia al ultravioleta interfieren los productos de reacción que se originan, por lo que también se ha rechazado este método. Las posibilidades de separar de la muestra los productos de reacción, previamente a la determinación de la lignina, se han rechazado por las dificultades para conocer el alcance de esta separación y por la complicación que supondría, dado el elevado número de muestras que se han manejado y las cantidades tan pequeñas con que se trabaja.

Ante todos estos inconvenientes, se ha decidido elegir como medida de la conversión el rendimiento total de la oxidación, R_T (la definición de rendimiento se verá más adelante). Este valor es el cociente entre las cantidades de los productos obtenidos (los detectados en el análisis) y la cantidad de lignina introducida al reactor (LIG_0). Según esta definición, el rendimiento total representa los gramos de productos que se obtienen por cada gramo de lignina inicial y, si se supone que toda la lignina que reacciona se transforma en alguno de los productos detectados, se puede sustituir la diferencia ($LIG_0 - LIG$) de la ecuación [23] por los gramos de productos obtenidos. La forma de calcular la conversión que resulta se expresa con la segunda igualdad de la ecuación [23], donde P_i representa los gramos obtenidos en uno de los productos de oxidación, cualquiera que sea éste, por lo que el sumatorio se extiende a todos los productos detectados.

El método de análisis propuesto para los productos de oxidación solamente mide las cantidades de cuatro de los productos obtenidos (V, S, AV y AS), por lo que se plantea ahora la necesidad de determinar la cantidad total de productos para incluirlos en la expresión de la conversión. La complejidad estructural de la lignina y el elevado número de reacciones involucradas en la oxidación hace que resulte poco práctico el intento de analizar todos los posibles productos de reacción. Una

simplificación del problema ha consistido en considerar como productos de reacción cada uno de los picos que aparecen en los cromatogramas. Como de todos estos picos solamente cuatro de ellos son productos conocidos, el cálculo de las concentraciones del resto de productos se realizó tomando los valores medios de los coeficientes de las ecuaciones de calibrado de los aldehídos (V y S), es decir, suponiendo una respuesta media. Aplicando estos valores medios a las áreas de los productos no identificados se han obtenido las concentraciones de los productos. La validez de esta aproximación se ha verificado tomando el extracto que contiene los productos de reacción, evaporando el disolvente y pesando el extracto seco para determinar el rendimiento total. La comparación de los rendimientos totales calculados y medidos por pesada no mostraron grandes desviaciones, con variaciones que nunca superaron el 8%. Esta solución supone, sin embargo, que todos los productos de oxidación de la lignina (y solo ellos) se extraen y son detectados en el procedimiento de análisis.

El rendimiento en un producto es la cantidad del reactante inicial que se transforma en dicho producto. La cantidades pueden expresarse en moles o en gramos, por lo cual (y dado que el resultado debe ser el mismo en ambos casos), cuando las unidades manejadas sean moles, debe tenerse en cuenta la estequiometría de la reacción, que deberá ser conocida.

$$R_j = \frac{P_j (g)}{LIG_o (g)} \cdot 100 \quad [24]$$

Nuevamente la naturaleza de lignina impide conocer con exactitud la estequiometría de la reacción, lo que hace aconsejable unidades de masa en la expresión de los rendimientos. En este caso, el **rendimiento** se ha definido como la cantidad de producto, expresada en gramos, que se obtiene a partir de 100 gramos de lignina introducida al reactor, y se representa por R (desde el punto de

vista práctico, son equivalentes las masas de productos y de la lignina inicial que sus respectivas concentraciones). La ecuación [24] muestra la expresión del rendimiento generalizada a un producto cualquiera "j".

Un tercer dato de interés en las reacciones químicas complejas es la abundancia relativa de cada uno de los productos. Si el rendimiento en un productos es una medida de la cantidad absoluta que se obtiene, la **selectividad** en un producto mide la "importancia" de ese producto en el conjunto de todos los productos, aunque sin dar información sobre la cantidad producida. Según esto, se ha definido la **selectividad** para un producto cualquiera j (donde: j = V, S, AV, o AS) en la forma siguiente:

$$S_j = \frac{P_j}{\sum P_i} \quad [25]$$

Donde S_j y P_j representan, respectivamente, la selectividad y la cantidad (en gramos) en uno de los cuatro productos analizados (AS, AV, V y S) y P_i es la cantidad de cada uno los productos que aparecen en el cromatograma (la de los cuatro productos identificados más la del resto de picos que aparecen), calculada como se ha descrito al definir la conversión de la reacción. Se expresa por lo tanto, como la razón entre la masa de un producto y la suma de las masas del total de productos (aunque el empleo de concentraciones en lugar de masas conduce a idénticos resultados).

Como se desprende de la definición de selectividad, su valor (para un producto determinado) se encuentra siempre comprendido entre 0 y 1. Reacciones totalmente selectivas para un producto tienen, como valor de selectividad, 1.

Estas tres definiciones (ecuaciones [23], [24] y [25]) son las que se han aplicado a la oxidación de lignina con cualquiera de los tres oxidantes elegidos y han servido para establecer comparaciones entre ellos y entre las diferentes condiciones de oxidación que se han utilizado en cada sistema. Con los datos de la cantidad de lignina tratada y de las concentraciones de los productos (recogidas en las tablas de los apartados 3.3.1., 3.3.2., 3.3.3. y 3.3.4.) se calcularon los valores de la conversión, los rendimientos y las selectividades. El conjunto de estos últimos datos se muestra, para todos los experimentos, en los siguientes apartados (de 3.4.1. a 3.4.5.), en los que se discute el comportamiento de los agentes oxidantes en la oxidación de lignina a productos fenólicos.

3.4.1.- Oxidación con nitrobencono

Oxidaciones previas

Las oxidaciones previas con nitrobencono dieron lugar a unas concentraciones de productos que, una vez transformadas en rendimientos, mostraron resultados comparables a los que se han recogido de la bibliografía (Tabla 22). La Tabla 46 muestra los rendimientos de estas oxidaciones previas, que se sitúan aproximadamente en la mitad del intervalo que delimitan los resultados de otros trabajos (Tabla 22); aunque, cuando la comparación se establece entre muestras de la misma naturaleza (alcali-ligninas), los rendimientos obtenidos son mayores que los aportados por otros autores, si bien, para ello, se han utilizado condiciones de trabajo ligeramente más enérgicas que las encontradas en la bibliografía.

Estos resultados parecen corroborar los obtenidos por otros autores e indicar que, en la oxidación con nitrobencono, el rendimiento en aldehídos viene condicionado por el tipo de materia prima, que limita el máximo rendimiento que es posible obtener. En el presente caso, la lignina kraft es, junto al resto de alcali-ligninas, el

material del que se obtienen los más bajos rendimientos, como se desprende de los resultados de la Tabla 22. Esta diferencia habría que buscarla en la diferente composición química entre la lignina alcalina y la lignina original, causada por las condiciones del proceso de cocción.

Oxidaciones a temperatura constante

Las oxidaciones con nitrobenzono realizadas a temperatura constante permiten estudiar la evolución de la oxidación con el tiempo. Los resultados de estas oxidaciones se muestran ahora en Tablas 47 a 49, que recogen los valores de la conversión, los rendimientos y las selectividades tal y como han sido definidas anteriormente. Además, los datos de estas nuevas variables se han representado gráficamente en la Figuras 49 a 60, que permiten el mejor seguimiento de su evolución en las diferentes condiciones experimentales probadas.

Tabla 46. Rendimiento final en las oxidaciones previas con nitrobenzono.

Condiciones fijas: Volumen de disolución = 620 ml; LIG inicial = 9,6 g; [NaOH] = 2N; tiempo: 60 + 120 min.						
Experimento	T (°C)	NB (ml/g LIG)	R _{AV}	R _{As}	R _V	R _s
NBP-1	164	3,75	0,36	1,22	1,07	5,14
NBP-2	164	7,50	0,36	1,56	1,16	4,94
NBP-3	164	11,25	0,37	2,00	1,57	7,12
NBP-4	186	3,75	0,14	0,52	0,85	3,44
NBP-5	186	7,50	0,21	0,85	1,32	5,42
NBP-6	186	11,25	0,26	1,24	1,84	8,19
NBP-7	204	3,75	0,05	0,10	1,11	4,30
NBP-8	204	7,50	0,00	0,06	0,98	4,14
NBP-9	204	11,25	0,00	0,18	3,99	17,81

Tabla 47. Oxidación con nitrobenzeno a 170 °C.

Experimento: NB-7; NB = 12,58 ml/g LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,073	0,25	0,12	0,53	2,16	0,03	0,02	0,07	0,30
10	0,127	0,62	2,00	1,15	4,80	0,05	0,16	0,09	0,38
20	0,140	0,47	2,07	1,29	5,89	0,03	0,15	0,09	0,42
35	0,183	0,90	2,71	1,76	7,48	0,05	0,15	0,10	0,41
50	0,162	0,71	2,69	1,57	7,00	0,04	0,17	0,10	0,43
70	0,223	0,94	3,26	2,03	8,81	0,04	0,15	0,09	0,39
90	0,210	0,88	3,22	1,99	8,87	0,04	0,15	0,09	0,42
120	0,251	0,98	4,09	2,68	10,57	0,04	0,16	0,11	0,42
Experimento: NB-8; NB = 9,43 ml/g LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,015	0,17	0,16	0,25	0,56	0,11	0,10	0,16	0,36
10	0,127	0,38	1,40	1,08	3,44	0,03	0,11	0,08	0,27
20	0,132	0,50	2,49	1,42	6,56	0,04	0,19	0,11	0,49
35	0,170	0,62	2,85	1,66	7,53	0,04	0,17	0,10	0,44
50	0,187	0,76	3,16	1,77	7,83	0,04	0,17	0,09	0,42
70	0,192	0,86	3,25	1,99	8,58	0,04	0,17	0,10	0,45
90	0,210	1,02	3,60	2,26	9,55	0,05	0,17	0,11	0,45
120	0,228	0,90	3,50	2,14	9,22	0,04	0,15	0,09	0,40
Experimento: NB-9; NB = 6,29 ml/g LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,092	0,32	1,13	0,58	2,54	0,03	0,12	0,06	0,27
10	0,154	0,55	2,21	1,28	5,65	0,04	0,14	0,08	0,37
20	0,184	0,74	2,70	1,61	6,97	0,04	0,15	0,09	0,38
35	0,178	0,74	2,90	1,80	7,71	0,04	0,16	0,10	0,43
50	0,203	0,82	3,16	1,94	8,40	0,04	0,16	0,10	0,41
70	0,208	0,95	3,29	2,08	8,82	0,05	0,16	0,10	0,42
90	0,215	0,94	3,53	2,11	8,97	0,04	0,16	0,10	0,42
120	0,243	0,97	3,63	2,41	10,04	0,04	0,15	0,10	0,41

Tabla 48. Oxidación con nitrobenzeno a 180 °C.

Experimento: NB-4; NB = 12,58 ml/g LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,061	0,23	0,11	0,72	0,24	0,04	0,02	0,12	0,04
10	0,122	0,35	0,12	1,23	0,35	0,03	0,01	0,10	0,03
20	0,144	0,60	1,84	1,57	6,70	0,04	0,13	0,11	0,46
35	0,166	0,67	2,31	1,98	8,40	0,04	0,14	0,12	0,50
50	0,157	0,69	3,03	1,94	7,93	0,04	0,13	0,12	0,50
70	0,181	0,92	2,53	2,06	9,05	0,05	0,14	0,11	0,50
90	0,204	0,81	2,20	2,24	9,25	0,04	0,11	0,11	0,45
120	0,208	0,84	2,32	2,69	10,34	0,04	0,11	0,13	0,50
Experimento: NB-5; NB = 9,43 ml/g LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,070	0,26	0,11	0,65	2,03	0,04	0,02	0,09	0,29
10	0,137	0,54	2,30	1,43	6,40	0,04	0,17	0,10	0,47
20	0,172	0,81	2,88	1,77	7,87	0,05	0,17	0,10	0,46
35	0,177	0,74	2,85	1,83	7,97	0,04	0,16	0,10	0,45
50	0,180	0,83	2,94	1,94	8,04	0,05	0,16	0,11	0,44
70	0,215	0,95	3,26	2,34	9,88	0,04	0,15	0,11	0,46
90	0,227	1,08	3,32	2,53	10,46	0,05	0,15	0,11	0,46
120	0,241	1,08	3,11	2,58	10,69	0,04	0,13	0,11	0,44
Experimento: NB-6; NB = 6,29 ml/g LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,100	0,32	1,32	0,82	3,66	0,03	0,13	0,08	0,36
10	0,173	0,66	2,05	1,69	7,61	0,04	0,12	0,10	0,44
20	0,171	0,71	2,83	1,79	8,26	0,04	0,16	0,10	0,48
35	0,196	0,75	2,94	1,96	8,89	0,04	0,15	0,10	0,45
50	0,207	0,88	3,01	2,16	9,50	0,04	0,14	0,10	0,46
70	0,210	0,97	2,99	2,32	9,92	0,05	0,14	0,11	0,47
90	0,225	1,03	3,38	2,36	10,26	0,05	0,15	0,10	0,46
120	0,220	0,99	3,08	2,44	10,58	0,04	0,14	0,11	0,48

Tabla 49. Oxidación con nitrobenzeno a 190 °C.

Experimento: NB-1; NB = 12,58 ml/g LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,110	0,30	1,05	1,04	4,85	0,03	0,10	0,09	0,44
10	0,133	0,58	1,76	1,59	6,78	0,04	0,13	0,12	0,51
20	0,160	0,65	1,77	1,92	8,22	0,04	0,11	0,12	0,51
35	0,160	0,72	1,81	2,01	8,58	0,05	0,11	0,13	0,53
50	0,181	0,83	1,77	2,44	10,13	0,05	0,10	0,13	0,56
70	0,185	0,83	1,62	2,41	10,01	0,04	0,09	0,13	0,54
90	0,235	0,70	1,44	2,40	11,70	0,04	0,08	0,13	0,54
120	0,258	0,94	1,16	2,34	11,65	0,04	0,07	0,14	0,55
Experimento: NB-2; NB = 9,43 ml/g LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,090	0,27	0,28	0,77	2,92	0,03	0,03	0,08	0,32
10	0,158	0,53	1,72	1,71	7,27	0,03	0,11	0,11	0,46
20	0,173	0,75	2,08	2,08	8,80	0,04	0,12	0,12	0,51
35	0,174	0,79	1,72	2,11	8,46	0,05	0,10	0,12	0,48
50	0,183	0,89	1,93	2,29	9,31	0,05	0,11	0,13	0,51
70	0,227	1,10	2,09	2,83	11,17	0,05	0,09	0,12	0,49
90	0,232	1,16	1,86	2,79	11,40	0,05	0,08	0,12	0,48
120	0,239	1,20	1,67	2,87	11,40	0,05	0,07	0,12	0,49
Experimento: NB-3; NB = 6,29 ml/g LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,106	0,31	0,76	0,86	3,69	0,03	0,07	0,08	0,35
10	0,159	0,60	1,96	1,79	8,33	0,04	0,12	0,11	0,52
20	0,179	0,74	1,92	2,04	8,83	0,04	0,11	0,11	0,49
35	0,200	0,92	2,18	2,46	10,50	0,05	0,11	0,12	0,52
50	0,213	1,10	2,34	2,52	10,52	0,05	0,11	0,12	0,49
70	0,182	0,87	1,81	2,27	9,56	0,05	0,10	0,12	0,52
90	0,200	1,04	1,77	2,60	10,55	0,05	0,09	0,13	0,52
120	0,209	0,97	1,45	2,71	10,87	0,05	0,08	0,13	0,52

El comportamiento de la conversión se representa en las Figuras 49 a 51, en las que se muestra, para cada temperatura, los cambios de la conversión con la cantidad de oxidante (parámetro). En todas las figuras se aprecia, como era de esperar, el aumento continuado de la conversión con el tiempo de reacción. Además se observa la escasa influencia que tiene la cantidad de oxidante que se añade, que, tan sólo a la temperatura más alta, ocasiona un ligero aumento de la conversión. De forma análoga, la temperatura tiene, dentro del intervalo estudiado, un efecto poco marcado sobre la conversión.

Los mayores rendimientos en aldehídos, medidos al término de la reacción (un 11 % en S y casi un 3 % en V), se obtuvieron con temperatura elevada 190 °C y en todo el intervalo de concentraciones de NB estudiado (de 6,29 a 12,58 ml/g de LIG). Los mejores rendimientos en ácidos se sitúan en torno al 1 % y al 4 % para AV y AS, respectivamente. Mientras que la concentración de nitrobenzeno no parece tener una influencia significativa sobre el rendimiento, la temperatura de reacción afecta, aunque de distinta manera, al rendimiento de los productos. En el caso del AS, a la menor temperatura de reacción (170 °C) se obtienen los rendimientos más elevados; por el contrario, el rendimiento en AV, apenas varía con la temperatura y se mantiene siempre, en niveles próximos al 1 %. Por último, se ha de destacar que, aunque la suma de los rendimientos en los aldehídos es siempre superior a la suma de los rendimientos en ácidos, por separado, cuando la temperatura de reacción se sitúa entre 170 y 180 °C, el rendimiento del ácido siríngico es mayor que el rendimiento en vainillina.

El rendimiento en aldehídos está próximo a los rendimientos más elevados que consiguieron otros autores que oxidaron muestras de alcali-lignina (**Fukuda, 1950; Csellak, 1951; Odincovs y Kreicberga, 1953 y Pew, 1955**). Las condiciones de operación empleadas están próximas a los valores que otros trabajos dan como las más adecuadas (**Leopold, 1952a; Kavanagh y Pepper, 1955; Kagawa, 1970 y**

Salomon, 1979) y la mayor disparidad se encuentra en los valores de la concentración de NB, que, en nuestro caso, es notablemente superior a la que se emplea en otros trabajos. Sin embargo, dentro del intervalo de concentraciones de nitrobenzeneo estudiado, las diferencias de rendimiento no son importantes y no justifican el mayor rendimiento que se obtiene en relación a otros trabajos (**Kagawa, 1970; Salomon, 1979**).

Las variaciones de los rendimientos en aldehídos y ácidos fenólicos se muestran en las Figuras 52 a 57. Cada gráfica está compuesta por tres conjuntos de datos (3 experimentos) que se corresponden con experimentos realizados a la misma temperatura y diferentes concentraciones de NB, o bien a la misma concentración de nitrobenzeneo y a temperaturas de reacción diferentes. Las Figuras 52 a 54 representan los rendimientos en derivados guayacilo (V, AV) y siríngilo (S, AS) a distintas concentraciones de NB y a temperatura constante. En estos gráficos no se observa una influencia clara de la concentración de NB sobre las cantidades de aldehídos, sino que al contrario, la evolución de los rendimientos sigue una tendencia que es independiente de la cantidad de NB añadida. En cuanto a los ácidos siríngico y vainillínico, de nuevo se observa una variación de los rendimientos con el tiempo de reacción que no cambia apreciablemente con la cantidad de nitrobenzeneo utilizada, aunque en las Figuras 53 y 54 (Experimentos a 180 y 190 °C) parece producirse un descenso del rendimiento de AS cuando la cantidad de nitrobenzeneo es la mayor de las ensayadas (12,54 ml/g LIG).

Las Figuras 55 a 57 muestran los rendimientos obtenidos a diferentes temperaturas de reacción y a una misma cantidad de nitrobenzeneo. En ellas se observa una clara dependencia de los rendimientos en los aldehídos con la *temperatura de reacción, como muestra el hecho de que las curvas, que unen experimentos hechos a la misma temperatura, se desplazan hacia arriba al aumentar ésta*. Sin embargo, se observa el hecho de que los rendimientos al final

de la reacción (2 horas) tienden a igualarse independientemente de cual sea la temperatura de reacción. En el caso del ácido siríngico, la dependencia del rendimiento con la temperatura es aún más clara que en el caso de los aldehídos, aunque ahora el efecto de la temperatura es el inverso, es decir, hace disminuir el rendimiento en AS a medida que aumenta, además, cuando la temperatura es de 190 °C, el rendimiento alcanza un máximo durante la primera hora de reacción (Figura 54a). Por último, el rendimiento en el ácido vainillínico no presenta diferencias significativas a distintas temperaturas.

Los resultados anteriores sobre la influencia de las variables pueden condensarse en las siguientes conclusiones:

- El rendimiento en aldehídos y ácidos no depende significativamente de las concentraciones de NB utilizadas, cuando éstas están comprendidas en el intervalo de 6,29 a 12,58 ml NB/g LIG.
- Temperaturas de reacción entre 170 y 190 °C, influyen de manera distinta en el rendimiento de los productos, aumentando el de aldehídos, disminuyendo el de AS y dejando invariable el de AV.
- El tiempo de reacción hace aumentar el rendimiento en todos los productos considerados, solamente en el caso de AS, y a temperaturas de 190 °C, se observa la existencia de un máximo de rendimiento durante la primera hora de reacción.
- En el caso de los aldehídos, a pesar de la clara influencia de la temperatura sobre el rendimiento, si la reacción se prolonga durante dos horas, se observa que los rendimientos a las distintas temperaturas tienden a igualarse en torno al 10 % para S y al 2,5-3 % para V.

Los valores de las selectividades en la oxidación con nitrobenzeno se muestran, junto con los rendimientos, en las Tablas 47 a 49, donde se observa que

el aldehído siríngico posee la mayor selectividad (de 0,4 a 0,5), con valores muy inferiores para el resto de los productos.

Los cambios de la selectividad con las variables estudiadas tienen el mismo comportamiento que se observa para sus respectivos rendimientos. La evolución de las selectividades se ha mostrado en las Figuras 58 a 60, donde se representa, para cada concentración de nitrobenzeno, la selectividad de los aldehídos y ácidos fenólicos a las tres temperaturas de reacción. Puede verse que el tiempo de reacción (si se exceptúan los minutos iniciales) no tiene influencia sobre la distribución de los productos, solo en el caso del AS y como consecuencia del máximo de rendimiento que se tiene a 190 °C, se produce también el consecuente descenso en la selectividad. Tampoco se aprecian variaciones significativas de la selectividad con la concentración de nitrobenzeno. Por último, la temperatura es la variable que más influye en la distribución de productos, entre 170 y 190 °C se produce el aumento de la selectividad en los aldehídos y la disminución en la selectividad del AS, mientras que el AV no modifica su selectividad con la temperatura. Estos resultados son consistentes (por la propia definición de selectividad) con los ya observados al estudiar los rendimientos, en los que se ha visto que AS es el producto de mayor dependencia con la temperatura, y que disminuye al pasar de 170 a 190°C.

Si las variaciones en los rendimientos finales de los ácidos vainillínico y siríngico se explican por las dependencias encontradas entre los rendimientos y la temperatura (NB no influye para ninguno de los productos), en el caso de los aldehídos, la igualdad en los resultados finales contradice aparentemente el hecho de que inicialmente se observe un mayor rendimiento al aumentar la temperatura. Esto se explica si suponemos que el rendimiento en aldehídos está limitado, y que el valor máximo posible se puede alcanzar durante las dos horas que dura la reacción. En otras palabras, si no toda la lignina puede producir aldehídos en la

oxidación con nitrobenzeno, y solo una fracción de ella, que podría llamarse "lignina oxidable a aldehídos" es la materia prima capaz de producir vainillina o aldehído siríngico. En estas condiciones, la reacción se desarrollará en un principio a mayor velocidad a las temperaturas más elevadas, lo que supone que la materia prima que resta en cada instante (lignina oxidable a aldehídos) será menor cuanto mayor sea la temperatura. Posteriormente, y a medida que transcurre la reacción, la velocidad de reacción se hará relativamente mayor a las temperaturas más bajas, en las que la concentración de reactante es mayor, y los rendimientos en aldehídos, para las tres temperaturas, se aproximan entre sí. Finalmente, el consumo de la mayoría de la materia prima, ocasiona el estancamiento de la reacción, que se hace perceptible porque las pendientes de los gráficos rendimiento-tiempo se aproximan a cero (Figuras 55 a 57), en estas condiciones, los rendimientos finales se equiparan, con lo que desaparece la influencia de la temperatura que se observa durante la mayor parte de la reacción.

Modificaciones en la lignina durante la cocción kraft

Estos comportamientos, observados en la oxidación de la alcali-lignina por el nitrobenzeno, deben encontrar explicación en las reacciones que tienen lugar entre un producto heterogéneo como es la alcali-lignina y el nitrobenzeno. La estructura de las alcali-ligninas resulta de las modificaciones que sufre la lignina durante la cocción kraft, a su vez, las oxidaciones que se han llevado a cabo, comienzan con el calentamiento de la disolución alcalina de lignina hasta la temperatura de trabajo. Este calentamiento, que se prolonga durante una hora y alcanza temperaturas entre 170 y 190 °C, afecta también a la composición y peso molecular de la lignina. Las reacciones más importantes que tienen lugar en la lignina durante la cocción kraft se han descrito en la Introducción de esta Memoria. A continuación, se revisan en profundidad estas reacciones, con el objeto de conocer cuáles son los productos que va a encontrar el nitrobenzeno y el resto de

oxidantes al iniciarse la oxidación, y por lo tanto, explicar los rendimientos que se obtienen con cada reactivo en función de su acción oxidante y de la naturaleza de la alcali-lignina de partida.

Las especies químicas que pueden encontrarse en la lignina kraft dependen de la estructura original y de la intensidad del tratamiento a la que es sometida la madera en la cocción. Las leñías negras con las que se ha tratado en este trabajo provienen de la cocción kraft industrial de madera de eucalipto, y contienen por tanto alcalilignina constituida mayoritariamente por unidades estructurales siringil-propano y cantidades menores de guayacil-propano. Estas unidades se unen entre sí formando la macromolécula de lignina, con predominio de las uniones arilglicerol- β -aril éter, diaril éter, fenil cumarano y bencil aril éter, como se comentó en la Introducción de esta Memoria (ver subapartado 1.3.1.). Sometida a las condiciones de la cocción kraft, la lignina se fragmenta en unidades menores, según las estructuras de partida. Además, se dan otra serie de reacciones, como las de condensación entre dos unidades estructurales (de los tipos: α -5, α -1, 5-5) y la pérdida de grupos metoxilos.

Gierer y Ljunggren (1979a), en su trabajo con compuestos modelo de tipo β -aril éter, estudiaron el comportamiento de estas unidades en las condiciones de cocción a la sosa y kraft. Encontraron diferentes productos de reacción en los dos casos, la cocción a la sosa mayoritariamente da lugar a la formación de un doble enlace entre los carbonos α y β , mientras que, en presencia de iones SH^- , se produce casi exclusivamente la ruptura del enlace éter con formación de guayacol. Cuando estas reacciones se realizan en presencia de 2,6 xilenol, la cocción con sosa da lugar al producto de condensación, mientras que en la cocción kraft, se sigue produciendo la ruptura del enlace éter, puesto de manifiesto por la obtención mayoritaria de guayacol. Sin embargo, la condensación solo se evita en aquellas unidades que poseen un sustituyente en β que pueda ser fácilmente eliminado en

la etapa de reacción con el azufre, de no darse esta circunstancia, la adición de azufre será reversible y la condensación acaba produciéndose. El mecanismo que han propuesto para estas reacciones transcurre a través de la formación de un intermedio quinónico, esta etapa, la más lenta en las condiciones de cocción kraft, es la determinante de la velocidad global de reacción (**Gierer y Ljunggren, 1979a**).

Otro caso objeto de estudio fueron las estructuras β -aril éter que poseen un grupo carbonilo, en las que, bajo las condiciones de la cocción a la sosa o de la cocción kraft, la velocidad de la ruptura del enlace éter es más elevada. **Gierer y Ljunggren (1979b)** trabajaron con compuestos modelo de dos tipos, que llamaron A y B (ver Figura 61); observaron que un grupo carbonilo en la posición 4 de la unidad aril éter (tipo A) aumenta considerablemente la ruptura de enlaces éter en medio alcalino. El grupo carbonilo estabiliza el grupo fenólico que se elimina, con lo que la ruptura del enlace éter se ve así favorecida, esta ruptura se ha supuesto que transcurre por la formación de un epóxido. Los compuestos que carecen de este grupo presentaron menor reactividad. El otro tipo de estructuras estudiado, tipo B, presenta un grupo carbonilo en el carbono α adyacente al enlace éter. En estas estructuras, los autores encontraron mayor reactividad que en ausencia del grupo carbonilo, aunque la diferencia de reactividad no es tan acusada como en los compuestos del tipo A. En este caso, el mecanismo de la ruptura del enlace no está totalmente claro.

Cuando la estructura β -aril éter posee el grupo fenólico eterificado, las condiciones de cocción a la sosa y de cocción kraft dan lugar a la misma reacción, que consiste en la ruptura del enlace β -aril éter y la consiguiente liberación de un grupo fenólico. El mecanismo parece consistir en el ataque del grupo hidroxilo adyacente (en carbono α) y la formación de un epóxido (**Gierer y Noren, 1962**).

Otro tipo de estructuras abundantes en la macromolécula de lignina son las estructuras del tipo fenil cumarano. En el estudio de su comportamiento en las condiciones de cocción kraft, empleando compuestos modelo (**Adler y col., 1964**), se observó la ruptura del anillo hidrofurano y la formación un doble enlace en posición α,β . La reacción parece transcurrir a través de la formación de una quinona que pierde el grupo metoxilo terminal (carbono γ).

La reacción de oxidación de la Lignina con Nitrobenceno

Estas reacciones van a determinar las estructuras presentes en las alcali-ligninas en el momento de la oxidación con nitrobenceno (y con el resto de oxidantes), que se cree que transcurre a través de dos etapas, la primera supone la hidrólisis alcalina de los enlaces alquil aril éter, la segunda, consiste en la oxidación de la cadena lateral. Para que se produzca la oxidación a aldehídos fenólicos **Chang y Allan (1971a)** citan los trabajos de **Leopold (1951, 1952a, 1952b, 1952c)** como evidencia de la necesidad de un grupo fenólico en posición para, fundamentando esta necesidad en el hecho de que aquellas unidades con el grupo eterificado, no dan esta reacción. Solo en caso de existir un grupo carbonilo en el carbono α , la reacción tiene lugar aún en unidades eterificadas, pero en este caso, los productos mayoritarios son ácidos. Por otra parte, **Schultz y Fisher (1989)** niegan la necesidad de un grupo fenólicos en para y sugieren que el mecanismo de la oxidación con nitrobenceno tiene lugar por radicales libres. Sugieren además, que el reducido rendimiento en aldehídos de las unidades eterificadas es debido a la eterificación de los grupos hidroxilo bencílicos y no a la de los grupos fenólicos.

El estudio de compuestos modelo ha aportado información sobre el comportamiento de las estructuras guayacil propano en las condiciones de la oxidación con nitrobenceno. Unidades guayacilo con un grupo hidroxilo, carbonilo o éter en el carbono α , o con un doble enlace en posición $\alpha-\beta$, pueden dar lugar a

vainillina; sin embargo, las unidades con un grupo aromático en el carbono α son estables a la oxidación (Wacek y Kratzl, 1948). Unidades con estructuras β -O-4 pueden formar un doble enlace y reaccionar para dar vainillina. Unidades con un grupo alquil en la posición 5 producen vainillina en muy pequeña cantidad, los 5-5 dilignoles no la producen (Chang y Allan, 1971e). Otras estructuras que han mostrado ser resistentes a la oxidación, y por tanto incapaces de producir vainillina, fueron las β - β del tipo pinorresinol, 5-O-4 y 1-O-4. La Figura 62 muestra, en forma de esquema, los posibles grupos funcionales y su reactividad para producir V y S, así como el efecto de la cocción kraft sobre la distribución de algunas unidades estructurales en las alcali-ligninas.

Algunos resultados obtenidos en la oxidación con nitrobenzeno pueden explicarse a la vista de estos datos y de lo que se conoce del comportamiento de la lignina en la cocción alcalina. Un hecho observado es que la oxidación de lignina kraft produce menos vainillina que cuando se oxidan ligninas menos modificadas (lignina dioxano, protolignina etc.). Si se admite que en la cocción kraft ha tenido lugar la condensación de unidades fenil propano, condensaciones del tipo 5-5, o α -1, esto daría lugar a nuevas estructuras estables frente a la oxidación con nitrobenzeno. Macroscópicamente esto se refleja en una caída del rendimiento, frente a lo esperado para la lignina original.

Además de estas reacciones, en la deslignificación se produce la destrucción de una parte de los grupos metoxilo contenidos en la lignina, estos grupos son atacados por iones SH^- que toman el grupo metilo y dan lugar a metil mercaptano (que se identifica por su olor característico, perceptible en las cercanías de las fábricas de pasta kraft). La consecuencia de esta reacción es, de nuevo, el descenso en el rendimiento en los aldehídos fenólicos y en sus ácidos (todas estas especies contienen uno o dos grupos metoxilos en su molécula).

La distribución de productos se relaciona, al igual que la caída del rendimiento, con reacciones que han tenido lugar durante la cocción kraft y con las responsables de la transformación de lignina a aldehídos por el nitrobenzeno. En todos los experimentos se ha observado una relación S/V elevada, en ocasiones esta relación se ha utilizado para dar una cifra sobre la composición de la lignina original en las unidades guayacilo y siringilo, con lo que se supone, erróneamente, que ambas unidades estructurales tienen la misma reactividad. Sin embargo, la presencia de un grupo metoxilo en la posición 5 del anillo aromático hace que las unidades siringil-propano estén menos condensadas que las guayacil-propano. Estructuras unidas por enlaces del tipo 5-5, α -5 o 5-O-4 no son posibles en la "siringil-lignina" (que tiene la posición 5 ocupada por un grupo metoxilo) y, puesto que estas uniones impiden la formación de aldehídos en la oxidación con nitrobenzeno, reducirán el rendimiento en vainillina sin afectar al rendimiento en aldehído siringico. Este hecho impide tomar la relación S/V de la oxidación con nitrobenzeno como un índice de la composición de la lignina.

Figura 49. Conversión de la Lignina.
T=170 °C. [NaOH]=2N

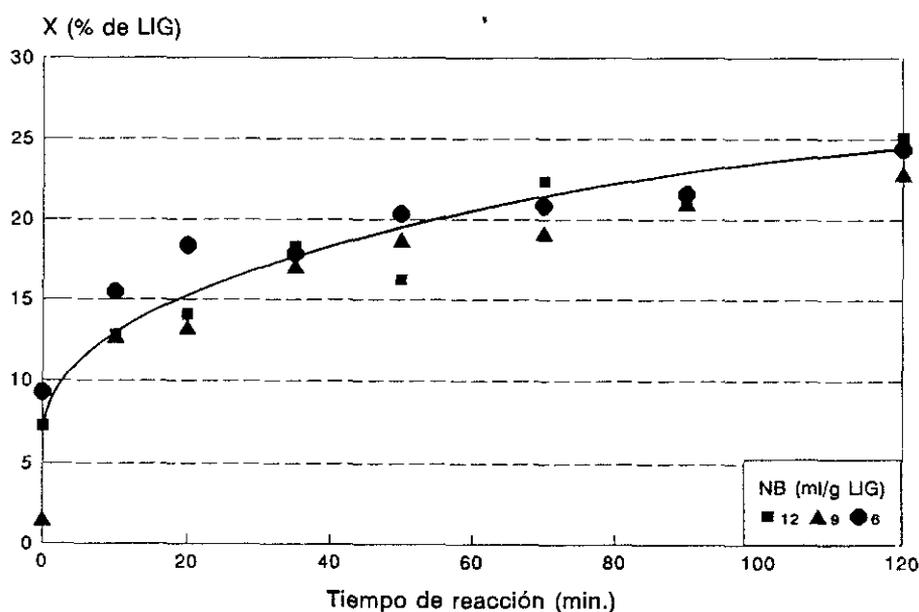


Figura 50. Conversión de la Lignina.
 T=180 °C. [NaOH]=2N

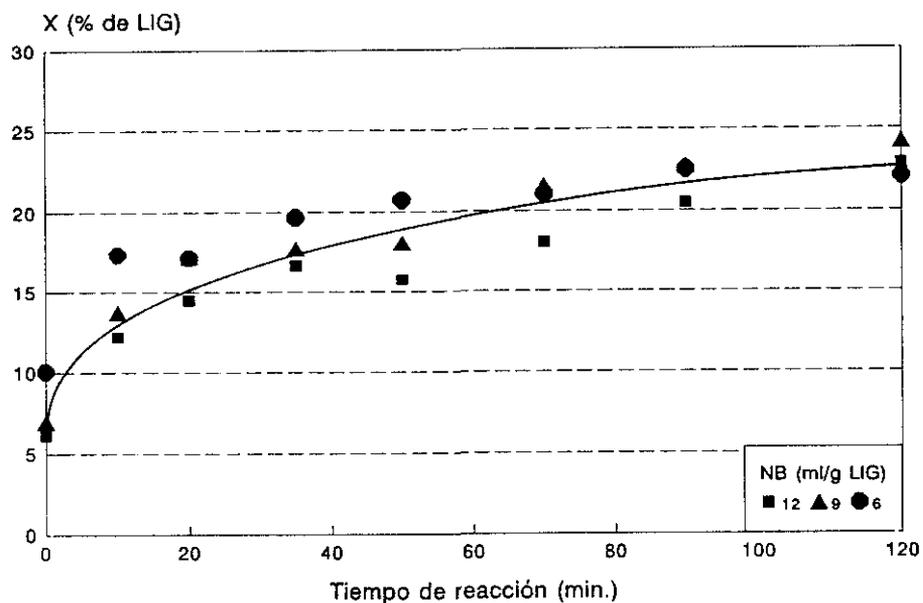


Figura 51. Conversión de la Lignina.
 T=190 °C. [NaOH]=2N

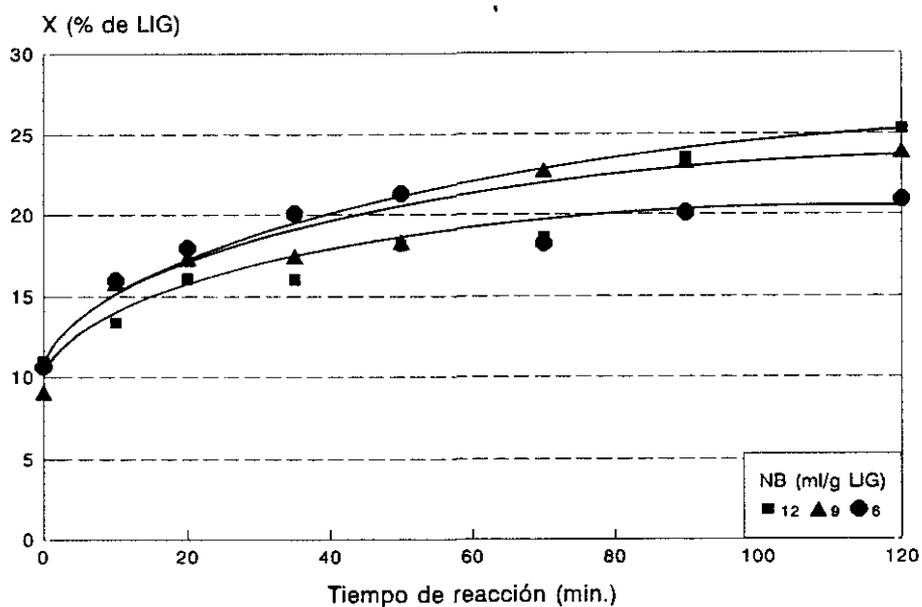


Figura 52a. Rendimiento en Derivados Siringilo.
 T=170 °C. [NaOH]=2N

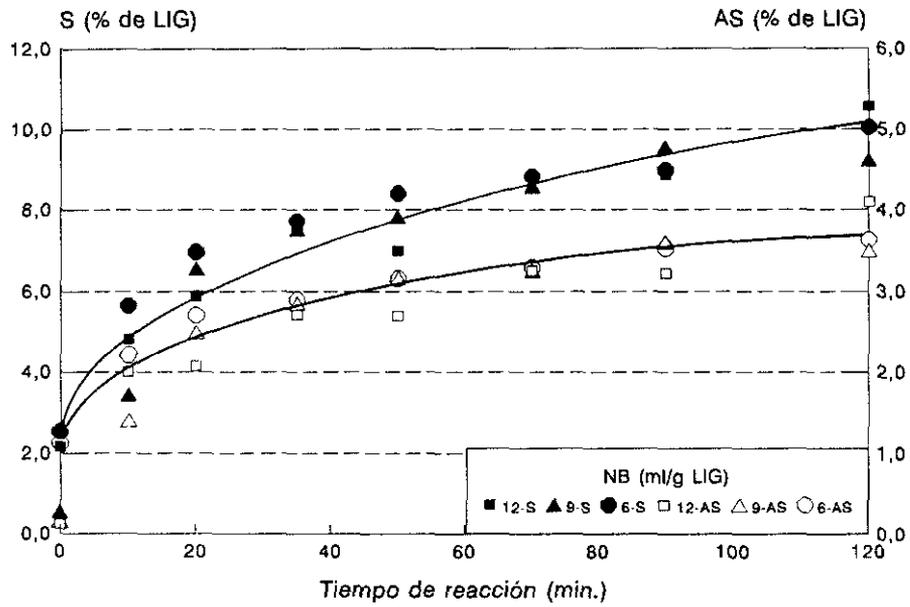


Figura 52b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.
 T=170 °C. [NaOH]=2N

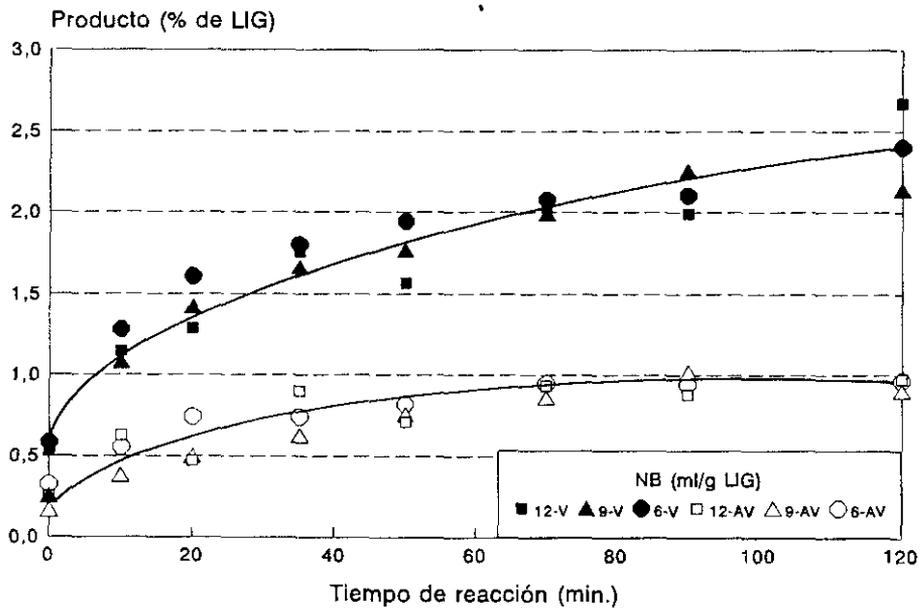


Figura 53a. Rendimiento en Derivados Siringilo.
 T=180 °C. [NaOH]=2N

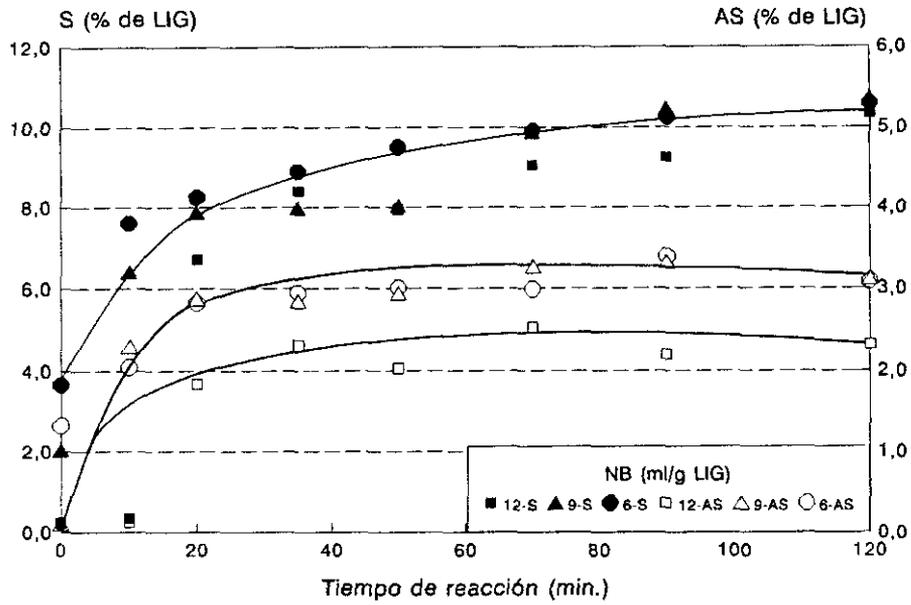


Figura 53b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.
 T=180 °C. [NaOH]=2N

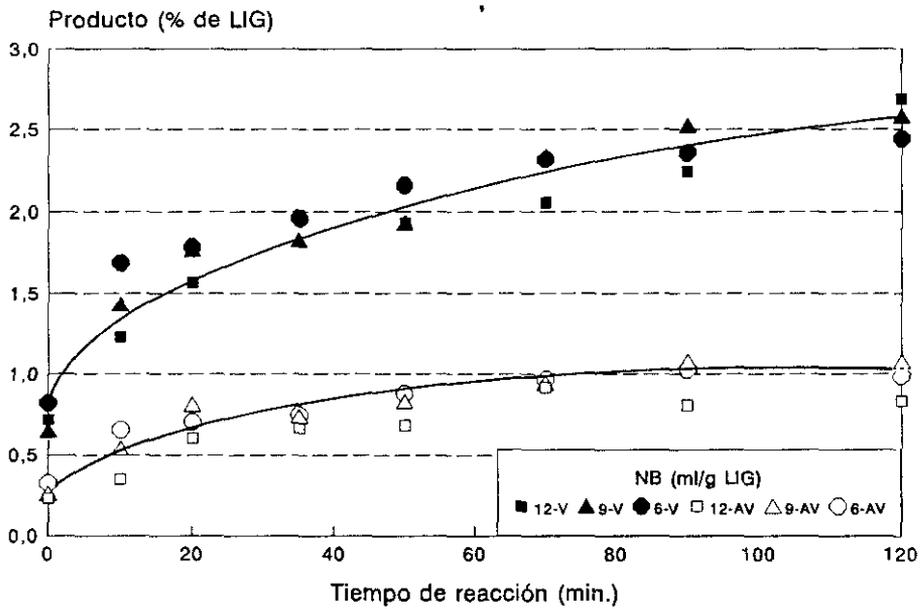


Figura 54a. Rendimiento en Derivados Siringilo.
 T=190 °C. [NaOH]=2N

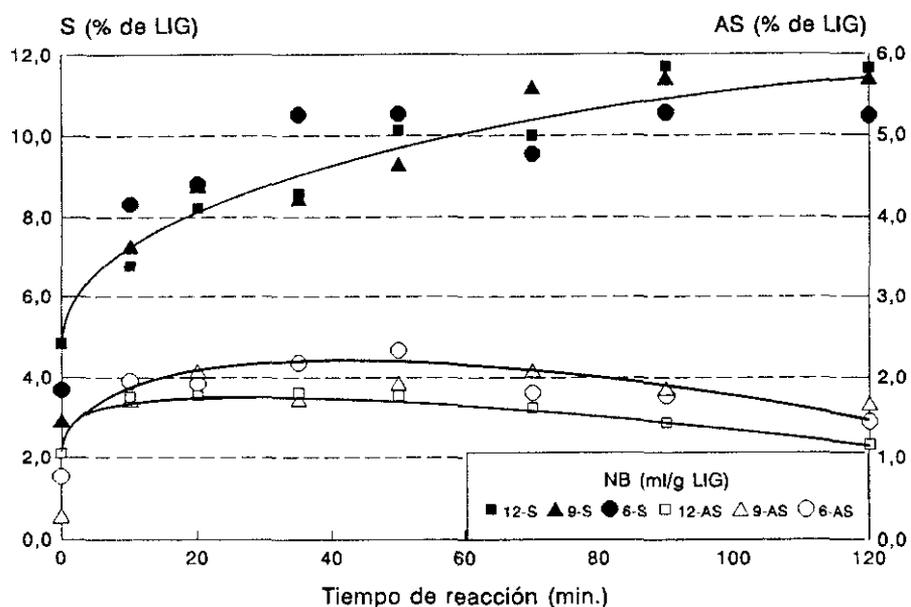


Figura 54b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.
 T=190 °C. [NaOH]=2N

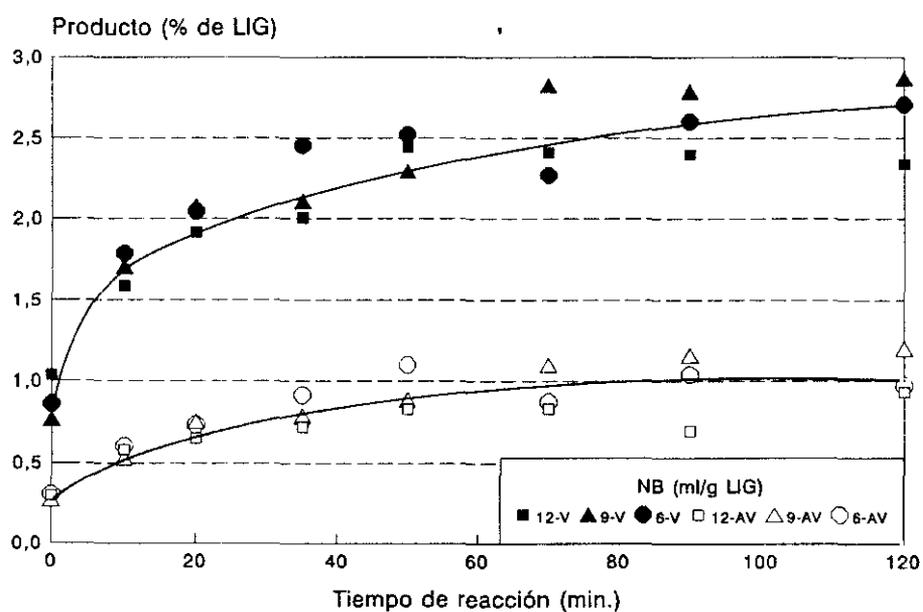


Figura 55a. Rendimiento en Derivados Siringilo.
 NB=6,29 ml/g LIG. [NaOH]=2N

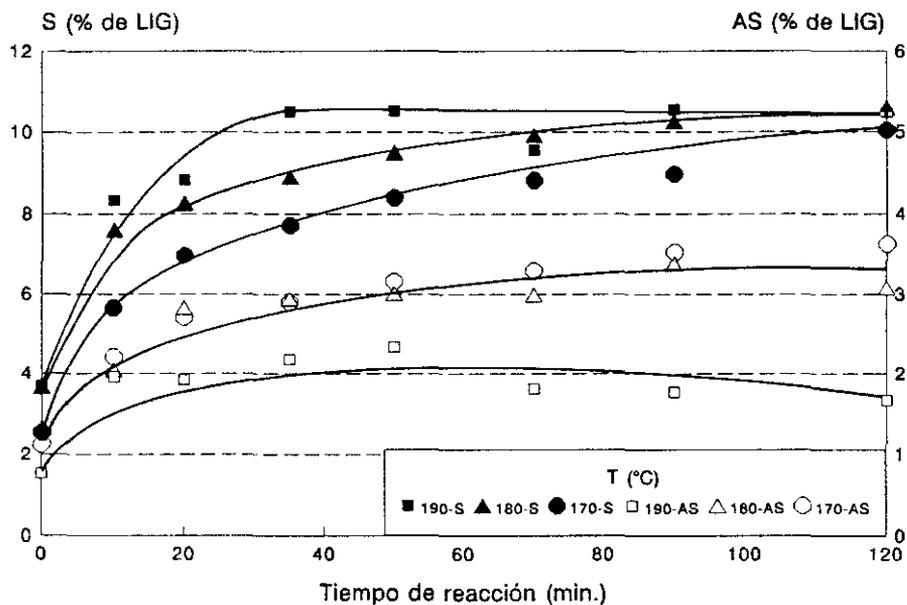


Figura 55b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.
 NB=6,29 ml/g LIG. [NaOH]=2N

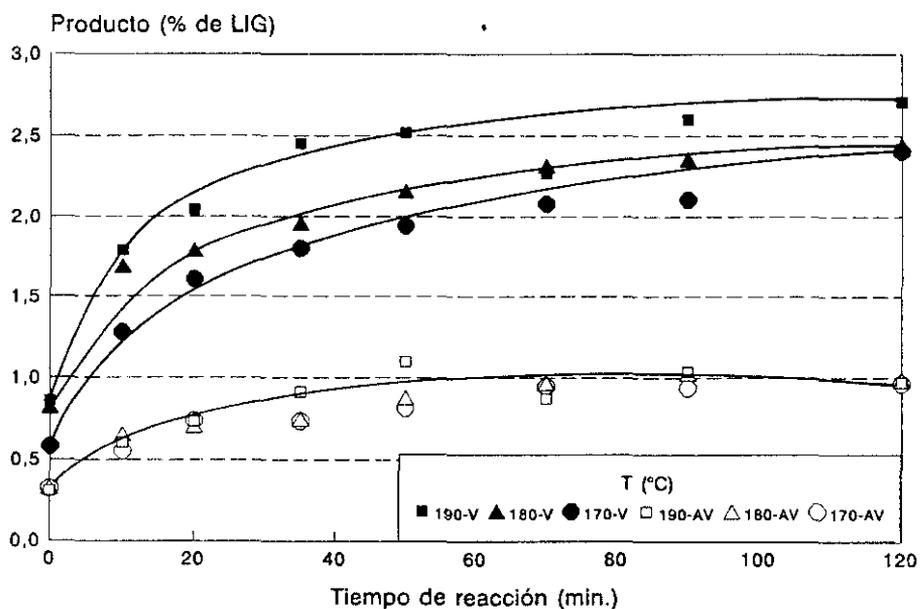


Figura 56a. Rendimiento en Derivados Siringilo.
 NB=9,43 ml/g LIG. [NaOH]=2N

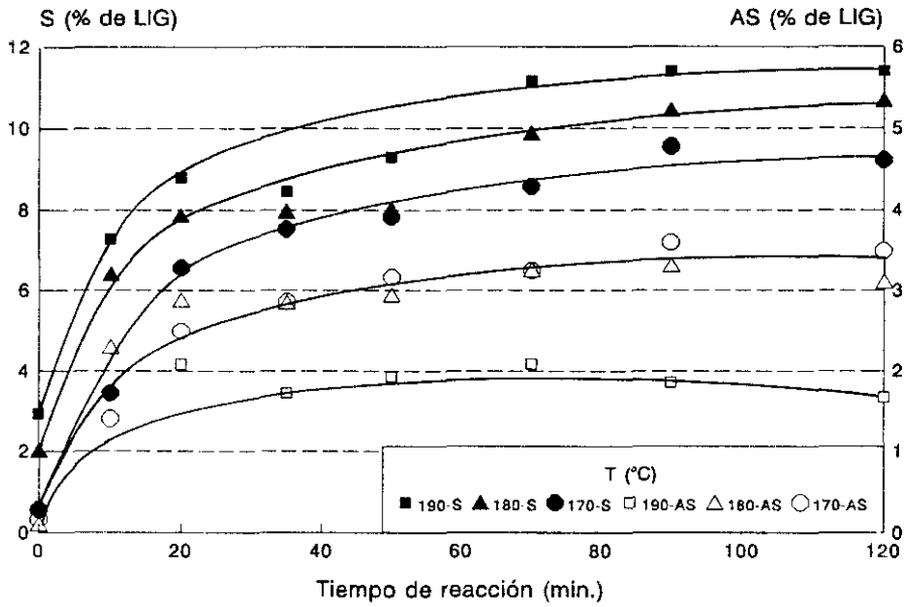


Figura 56b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.
 NB=9,43 ml/g LIG. [NaOH]=2N

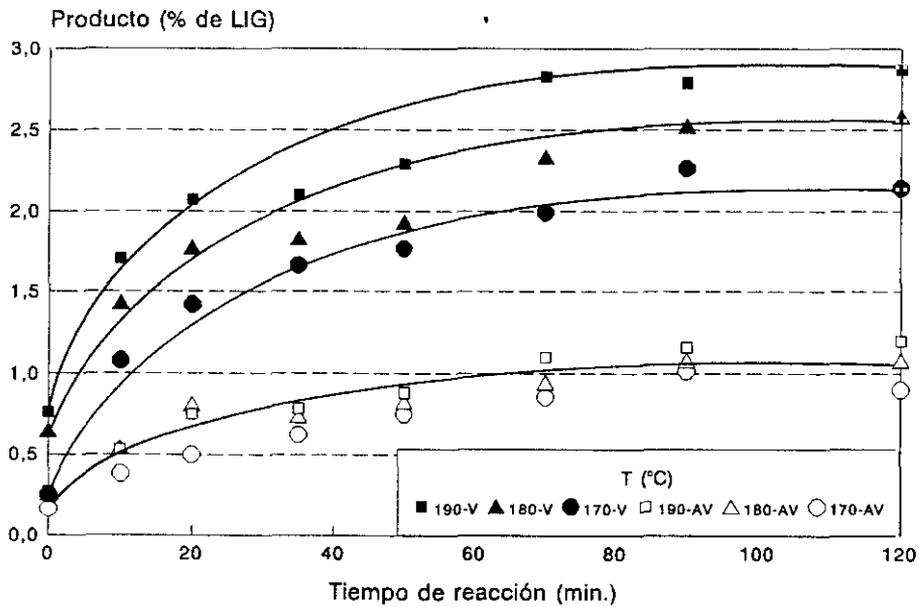


Figura 57a. Rendimiento en Derivados Siringilo.
NB=12,58 ml/g LIG. [NaOH]=2N

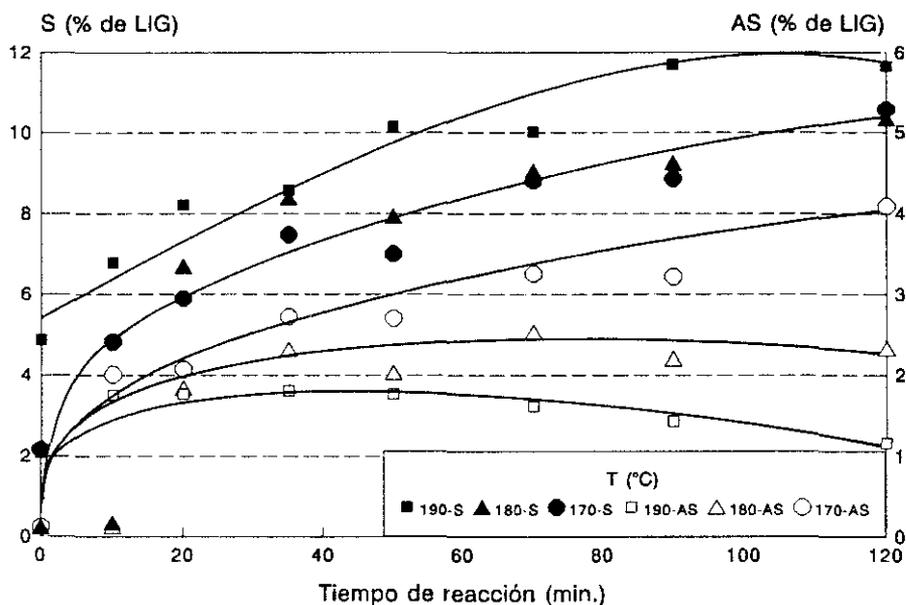


Figura 57b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.
NB=12,58 ml/g LIG. [NaOH]=2N

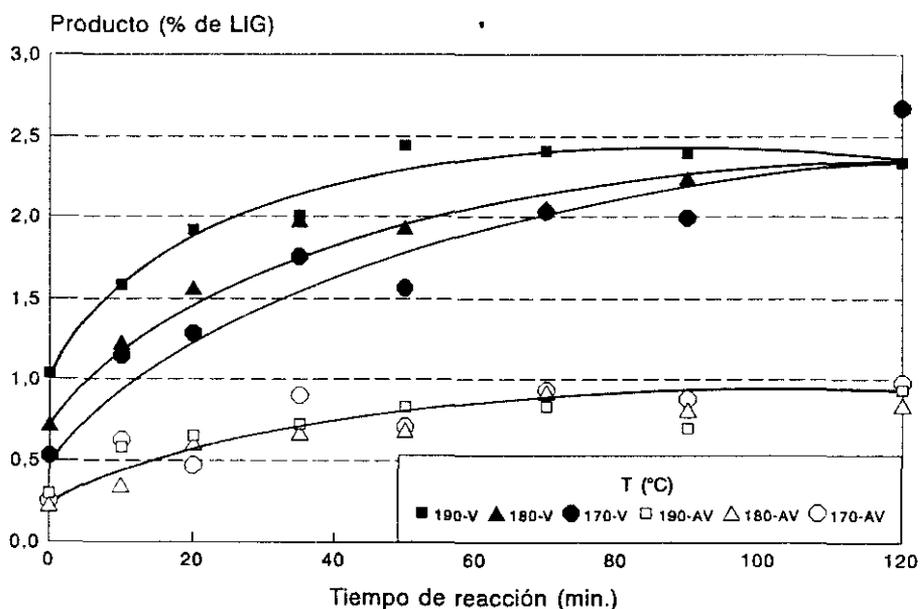


Figura 58a. Selectividad de los Derivados Siringilo.
 NB=6,29 ml/g LIG. [NaOH]=2N

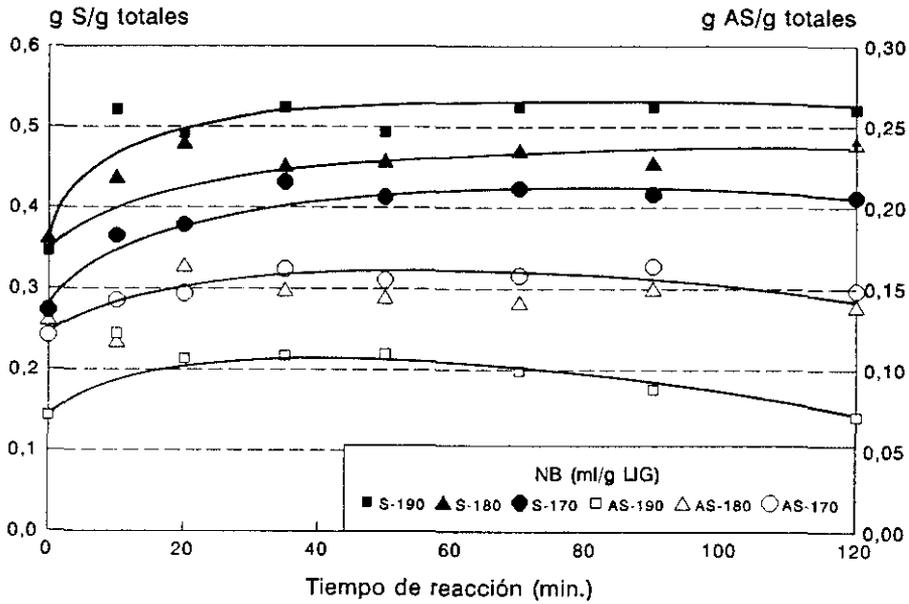


Figura 58b. Selectividad de los Derivados Guayacilo.
 NB=6,29 ml/g LIG. [NaOH]=2N

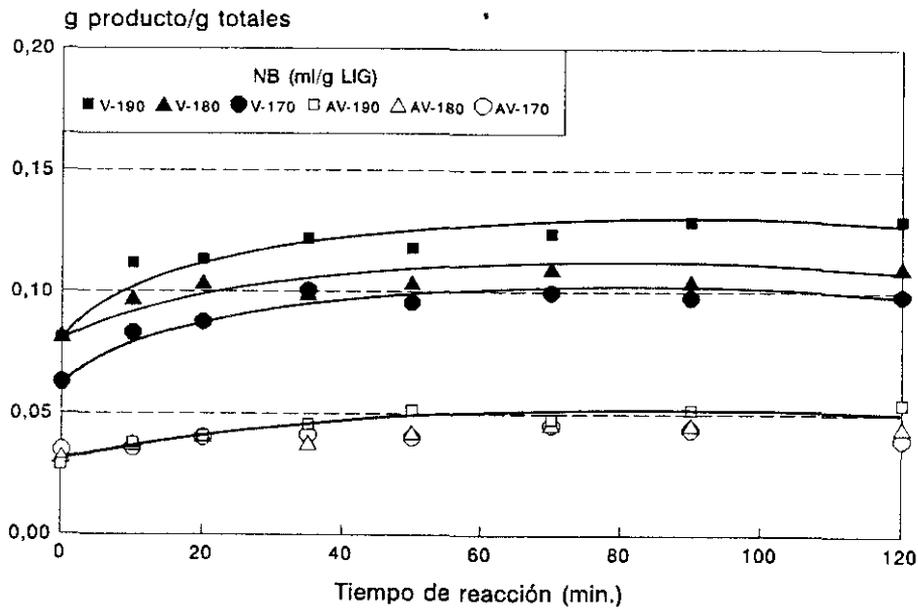


Figura 59a. Selectividad de los Derivados Siringilo.
NB=9,43 ml/g LIG. [NaOH]=2N

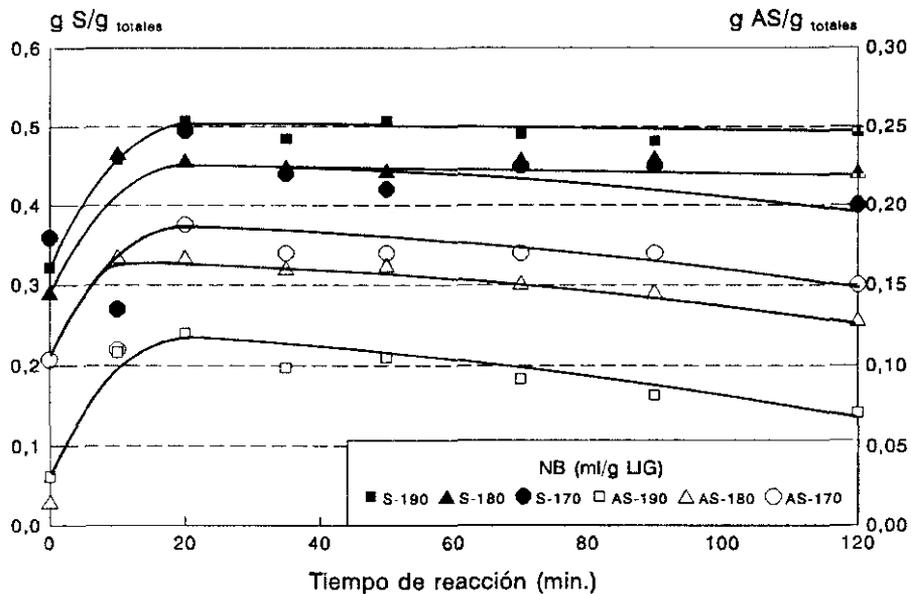


Figura 59b. Selectividad de los Derivados Guayacilo.
NB=9,43 ml/g LIG. [NaOH]=2N

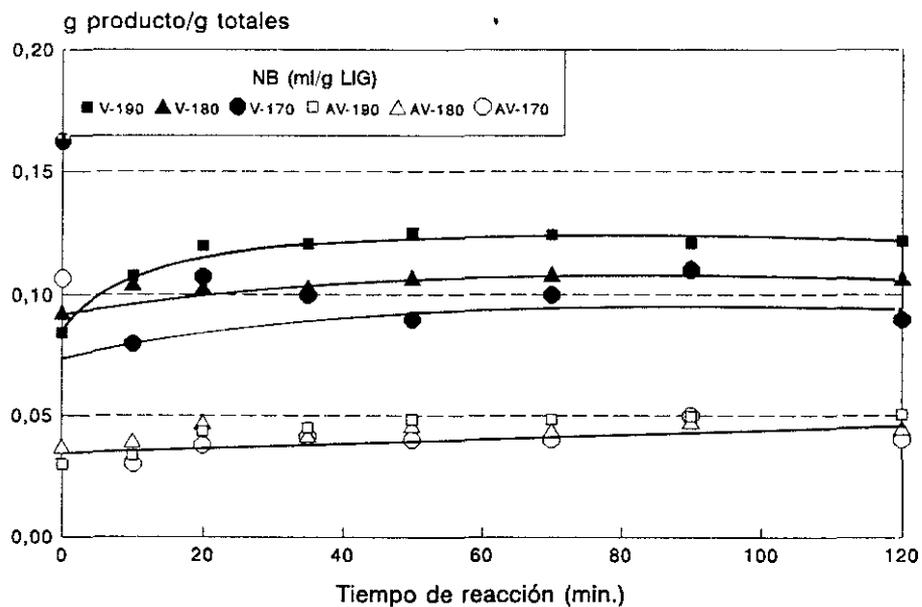


Figura 60a. Selectividad de los Derivados Siringilo.
 NB=12,58 ml/g LIG. [NaOH]=2N

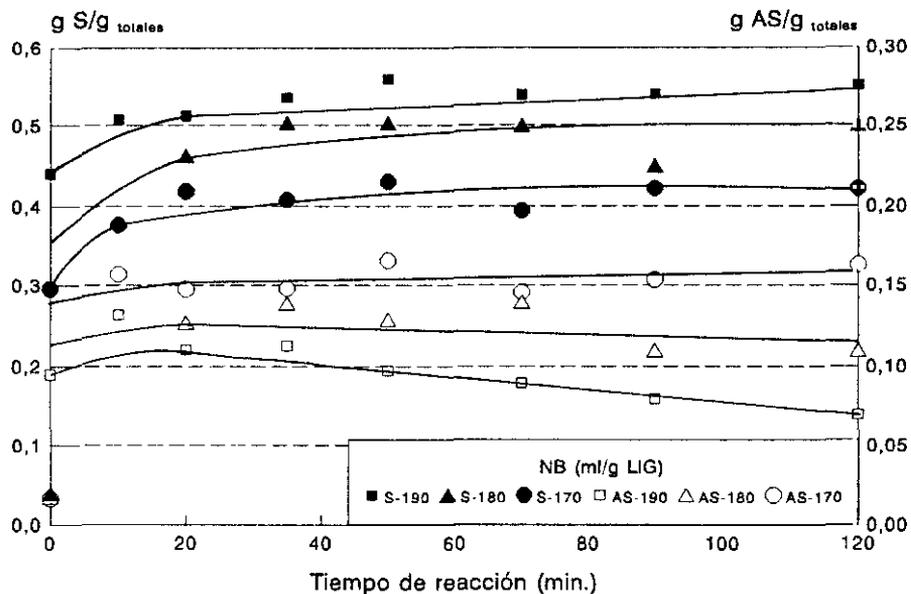
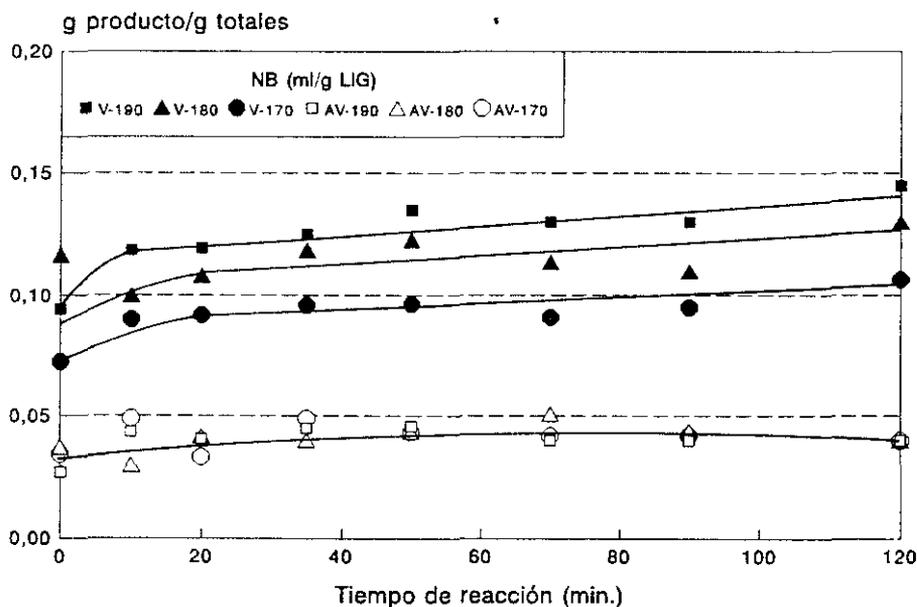


Figura 60b. Selectividad de los Derivados Guayacilo.
 NB=12,58 ml/g LIG. [NaOH]=2N



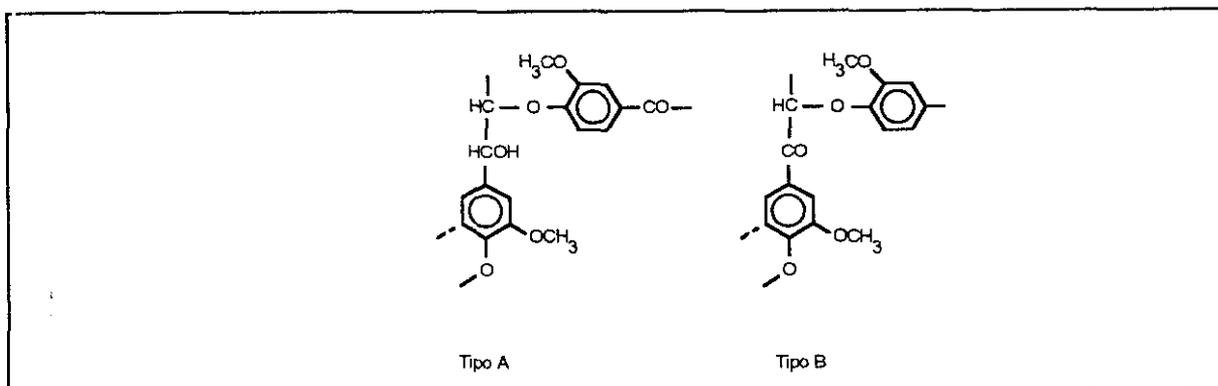


Figura 61.- Compuestos modelo de Gierer y Ljunggren

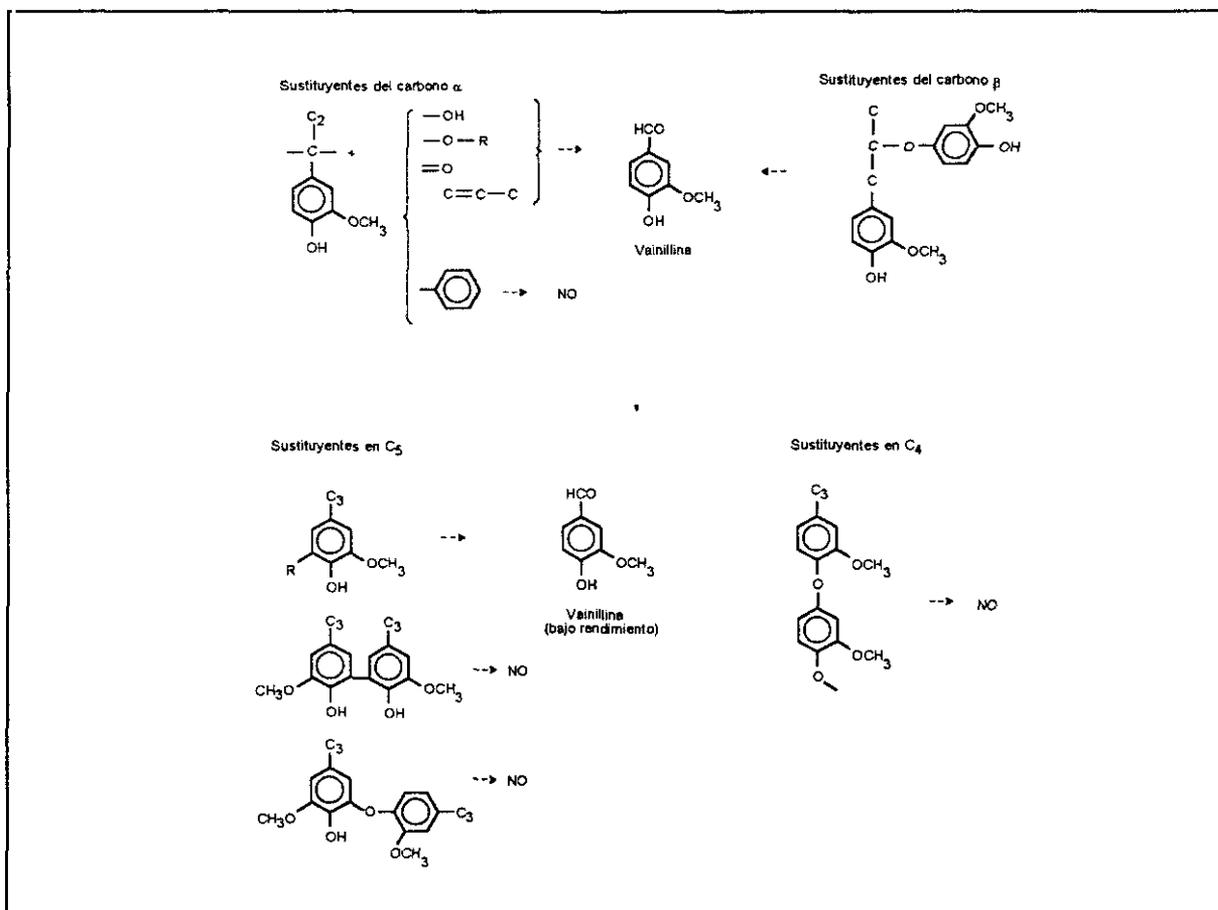


Figura 62.- Reactividad de grupos funcionales en la oxidación con nitrobenceno

3.4.2.- Oxidación con óxido de cobre

En la oxidación con óxido de cobre, la información sobre la conversión, los rendimientos y las selectividades se ha recogido en las Tablas 50 a 52. Los rendimientos alcanzados están próximos al 5 % para S, 1 % para V, 2 % para AS y 0,5 % para AV. Comparando estos resultados con los que se han encontrado en la bibliografía, en su mayor parte comprendidos entre 7 y 20 % en V (lignina de coníferas), se pone de manifiesto los bajos rendimientos conseguidos. Sin embargo, y a semejanza de lo encontrado en la oxidación con nitrobenzeno, el resultado es superior si se compara con aquellas otras oxidaciones que emplean una lignina de características similares a la utilizada en este trabajo (**Pushkareva y Grigorev, 1958; Salomon, 1979**).

En comparación con la oxidación con nitrobenzeno, la oxidación con óxido de cobre presenta menores rendimientos que, en parte, son debidos a la presencia, en cantidades apreciables, de dos nuevos productos de reacción. Esta diferencia respecto a la oxidación con nitrobenzeno, se pone de manifiesto en el descenso de la selectividad, más acusado para los aldehídos, que para los ácidos correspondientes.

A continuación, se ha representado gráficamente el comportamiento de la conversión, los rendimientos y las selectividades en las diferentes condiciones de oxidación. En las Figuras 63 a 65 se muestra la evolución de la conversión a las tres temperaturas ensayadas y con la cantidad de CuO como parámetro de las curvas. Del estudio de estas figuras se desprende, en primer lugar, que la conversión que se alcanza es muy inferior a la que se consigue con nitrobenzeno, con diferencias muy significativas a las dos horas de iniciada la reacción ($X = 0,15$ con CuO frente a $X = 0,25$ con NB). La influencia de la cantidad de oxidante sobre la conversión es ahora significativa, especialmente para las mayores temperaturas

de reacción (Figuras 64 y 65), donde se observa que la conversión aumenta apreciablemente cuando la cantidad de CuO es superior a 1,3 mol/mol LIG. El aumento de la conversión de la reacción con la temperatura es poco destacado y se aprecia sobre todo cuando se trabaja con la mayor proporción de cobre (4 mol/mol LIG).

Los rendimientos en los productos y su dependencia con las variables se muestran en las Figuras 66 a 71, que representan, para cada temperatura, las variaciones con la cantidad de CuO (Figuras 66 a 68) y para cada cantidad de CuO, las variaciones con la temperatura (Figuras 69 a 71).

En las Figuras 66 a 68 se observa un aumento del rendimiento en aldehídos a medida que se añade más oxidante, aumentos que son más acusados cuando la temperatura de reacción es la más alta del intervalo estudiado. En el caso de los ácidos, solo se aprecian variaciones significativas del rendimiento para el AS a la menor de las temperaturas (170 °C), en este caso, el rendimiento en AS aumenta con la cantidad de CuO.

En las Figuras 69 a 71 se observan las variaciones de los rendimientos con la temperatura de reacción, al igual que ocurre en la oxidación con nitrobenzeno, el rendimiento en V y S es mayor a medida que la temperatura aumenta, pero ahora, el efecto de la temperatura solo aparece cuando la cantidad de CuO es elevada (2,67 y 3,99 mol/mol LIG, Figuras 70 y 71), mientras que si su valor se fija en 1,33 mol/mol LIG (Figura 69), el rendimiento en aldehídos se hace independiente de la temperatura de trabajo. A medida que se eleva la temperatura, se hace evidente la existencia de un máximo de los rendimientos en V y en S con el tiempo de reacción, este rendimiento máximo tiene lugar durante la segunda hora y no se observó en la oxidación con nitrobenzeno. Los rendimientos en ácidos tienen, de nuevo, una evolución distinta con la temperatura. La influencia de esta

variable solo es apreciable en el rendimiento en AS, mientras que el rendimiento en AV no parece verse afectado por ella. Se observa también que el efecto sobre AS es negativo, su rendimiento disminuye, y esta disminución es más acusada cuanto mayor es la temperatura de reacción. Además, se detecta de nuevo la aparición de un máximo de rendimiento de AS (poco pronunciado) con el tiempo de reacción.

Los resultados precedentes, que recogen las influencias de las variables de operación sobre los rendimientos, se pueden condensar en las siguientes conclusiones:

- El aumento de la cantidad de óxido de cobre hace aumentar el rendimiento en aldehídos, pero apenas modifica el rendimiento en los ácidos correspondientes.
- La subida de la temperatura de reacción incrementa el rendimiento en aldehídos y disminuye el de AS, aunque estas influencias se manifiestan solamente cuando la cantidad de CuO es alta (2,66 y 3,99 mol/mol LIG).
- La variación de los rendimientos con el tiempo de reacción (hasta 120 minutos) es diferente en cada caso, AV apenas cambia durante la reacción, AS disminuye en la segunda hora de reacción y el rendimiento en aldehídos aumenta, si bien a temperaturas altas (190 °C) se alcanza un máximo en la segunda hora de reacción.

Se ha comparado el conjunto de la experimentación con óxido de cobre para determinar las condiciones que hacen máximo el rendimiento en aldehídos. Se observa que los rendimientos más elevados (6,0 % de S y 1,3 % de V) se consiguen en las condiciones de mayor temperatura y concentración de oxidante (190 °C y 38 mol Cu/mol LIG).

Tabla 50. Oxidación con óxido de cobre a 170 °C.

Experimento: Cu-1; CuO = 1,33 mol/mol LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,156	0,16	0,66	0,55	2,25	0,01	0,04	0,03	0,14
10	0,142	0,28	1,29	0,50	2,32	0,02	0,09	0,04	0,16
20	0,148	0,36	1,46	0,63	2,72	0,02	0,10	0,04	0,18
35	0,269	0,63	2,51	1,13	4,73	0,02	0,09	0,04	0,18
50	0,206	0,34	1,48	0,69	3,21	0,02	0,07	0,03	0,16
70	0,211	0,36	1,63	0,79	3,43	0,02	0,08	0,04	0,16
90	0,202	0,36	1,46	0,75	3,52	0,02	0,07	0,04	0,17
120	0,239	0,33	1,45	0,72	3,35	0,01	0,06	0,03	0,14
Experimento: Cu-2; CuO = 2,66 mol/mol LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,142	0,35	1,61	0,60	2,42	0,02	0,11	0,04	0,17
10	0,110	0,37	1,71	0,65	2,40	0,03	0,16	0,06	0,22
20	0,102	0,37	1,74	0,67	2,86	0,04	0,17	0,06	0,28
35	0,165	0,73	2,64	0,91	3,86	0,04	0,16	0,06	0,23
50	0,137	0,41	1,80	0,76	3,01	0,03	0,13	0,06	0,22
70	0,138	0,39	1,82	0,84	3,87	0,03	0,13	0,06	0,28
90	0,121	0,36	1,57	0,86	3,82	0,03	0,13	0,07	0,32
120	0,127	0,36	1,47	0,90	4,03	0,03	0,11	0,07	0,32
Experimento: Cu-3; CuO = 3,99 mol/mol LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,144	0,35	1,56	0,71	2,95	0,02	0,11	0,04	0,17
10	0,114	0,39	1,78	0,75	3,11	0,03	0,16	0,06	0,22
20	0,107	0,32	1,77	0,81	3,45	0,04	0,17	0,06	0,28
35	0,149	0,42	1,92	0,84	3,57	0,04	0,16	0,06	0,23
50	0,144	0,41	2,05	0,96	4,02	0,03	0,13	0,06	0,22
70	0,145	0,45	2,10	0,95	4,21	0,03	0,13	0,06	0,28
90	0,140	0,36	1,86	0,98	4,14	0,03	0,13	0,07	0,32
120	0,141	0,45	2,05	1,02	4,28	0,03	0,11	0,07	0,32

Tabla 51. Oxidación con óxido de cobre a 180 °C.

Experimento: Cu-4; CuO = 1,33 mol/mol LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,109	0,34	1,24	0,48	1,90	0,03	0,11	0,04	0,17
10	0,110	0,50	1,67	0,66	2,88	0,05	0,15	0,06	0,26
20	0,108	0,34	1,29	0,64	2,97	0,03	0,12	0,06	0,27
35	0,110	0,34	1,43	0,72	3,36	0,03	0,13	0,06	0,30
50	0,106	0,35	1,33	0,66	3,03	0,03	0,13	0,06	0,29
70	0,147	0,62	1,80	0,85	3,54	0,04	0,12	0,06	0,24
90	0,108	0,37	1,44	0,73	3,50	0,03	0,13	0,07	0,32
120	0,126	0,37	1,51	0,67	2,98	0,03	0,12	0,05	0,24
Experimento: Cu-5; CuO = 2,66 mol/mol LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,123	0,33	1,46	0,51	2,12	0,03	0,12	0,04	0,17
10	0,124	0,37	1,76	0,70	3,16	0,03	0,14	0,06	0,25
20	0,157	0,42	1,74	0,79	3,54	0,03	0,11	0,05	0,22
35	0,136	0,36	1,58	0,73	3,31	0,03	0,12	0,05	0,24
50	0,187	0,45	1,69	4,04	4,05	0,02	0,09	0,22	0,22
70	0,170	0,40	1,74	0,92	4,18	0,02	0,10	0,05	0,25
90	0,160	0,41	1,63	0,93	4,30	0,03	0,10	0,06	0,27
120	0,159	0,41	1,53	0,97	4,33	0,03	0,10	0,06	0,27
Experimento: Cu-6; CuO = 3,99 mol/mol LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,125	0,39	1,74	0,75	3,23	0,03	0,14	0,06	0,26
10	0,102	0,41	1,75	0,71	3,01	0,04	0,17	0,07	0,29
20	0,123	0,39	1,82	0,73	2,96	0,03	0,15	0,06	0,24
35	0,129	0,39	1,83	0,93	3,90	0,03	0,14	0,07	0,30
50	0,140	0,39	1,70	0,98	4,35	0,03	0,12	0,07	0,31
70	0,126	0,40	1,67	0,90	3,54	0,03	0,13	0,07	0,28
90	0,137	0,36	1,62	0,99	4,36	0,03	0,12	0,07	0,32
120	0,135	0,31	1,38	1,03	4,49	0,02	0,10	0,08	0,33

Tabla 52. Oxidación con óxido de cobre a 190 °C.

Experimento: Cu-7; CuO = 1,33 mol/mol LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,139	0,36	1,34	0,58	2,57	0,03	0,10	0,04	0,19
10	0,102	0,29	1,32	0,63	2,90	0,03	0,13	0,06	0,28
20	0,117	0,41	1,40	0,66	3,13	0,03	0,12	0,06	0,27
35	0,123	0,34	1,27	0,75	3,47	0,03	0,10	0,06	0,28
50	0,122	0,36	1,22	0,74	3,34	0,03	0,10	0,06	0,27
70	0,137	0,36	1,22	0,85	4,01	0,03	0,09	0,06	0,29
90	0,115	0,30	0,96	0,76	3,39	0,03	0,08	0,07	0,29
120	0,110	0,28	0,74	0,72	3,32	0,03	0,07	0,07	0,30
Experimento: Cu-8; CuO = 2,66 mol/mol LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,127	0,33	1,43	0,61	2,85	0,03	0,11	0,05	0,22
10	0,128	0,33	1,52	0,68	3,23	0,03	0,12	0,05	0,25
20	0,139	0,38	1,55	0,84	3,90	0,03	0,11	0,06	0,28
35	0,130	0,42	1,63	0,90	4,10	0,03	0,12	0,07	0,31
50	0,155	0,42	1,57	1,02	4,65	0,03	0,10	0,07	0,30
70	0,180	0,49	1,60	1,14	5,14	0,03	0,09	0,06	0,29
90	0,160	0,46	1,42	1,12	5,07	0,03	0,09	0,07	0,32
120	0,138	0,35	1,01	0,98	4,41	0,03	0,07	0,07	0,32
Experimento: Cu-9; CuO = 3,99 mol/mol LIG									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,102	0,49	1,73	0,72	2,76	0,05	0,17	0,07	0,27
10	0,129	0,42	1,67	0,85	4,01	0,03	0,13	0,07	0,31
20	0,126	0,41	1,73	0,95	4,50	0,03	0,14	0,08	0,36
35	0,131	0,41	1,66	1,01	4,67	0,03	0,13	0,08	0,35
50	0,160	0,40	1,50	1,18	5,57	0,02	0,09	0,07	0,35
70	0,168	0,41	1,46	1,28	6,01	0,02	0,09	0,08	0,36
90	0,147	0,42	1,27	1,27	5,72	0,03	0,09	0,09	0,39
120	0,141	0,39	1,09	1,20	5,38	0,03	0,08	0,08	0,38

Figura 63. Conversión de la Lignina.
 T=170 °C. [NaOH]=2N

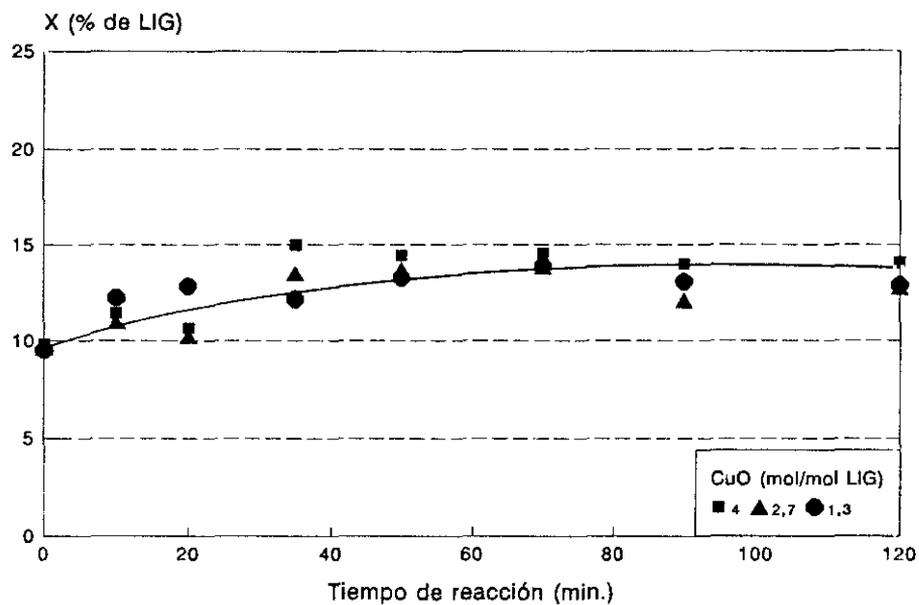


Figura 64. Conversión de la Lignina.
 T=180 °C. [NaOH]=2N

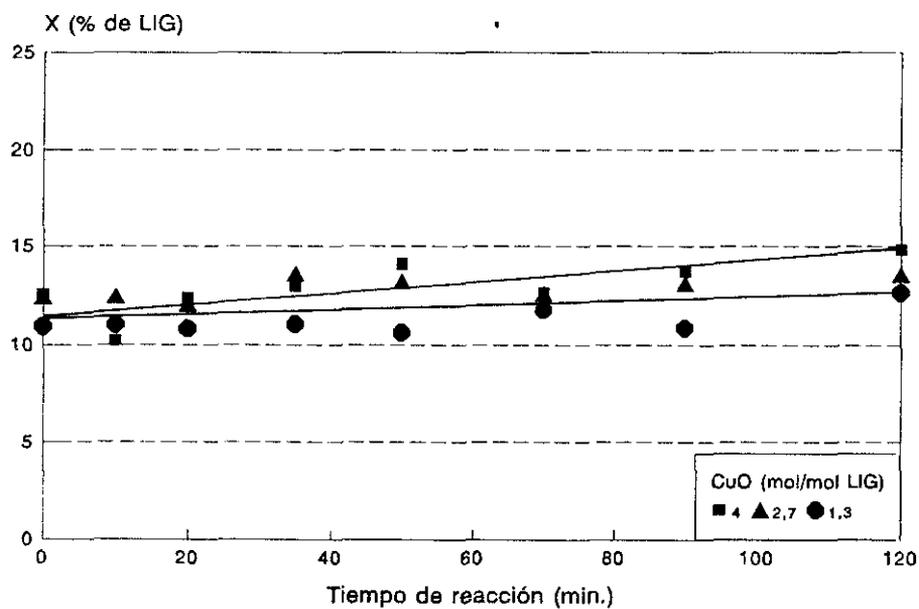
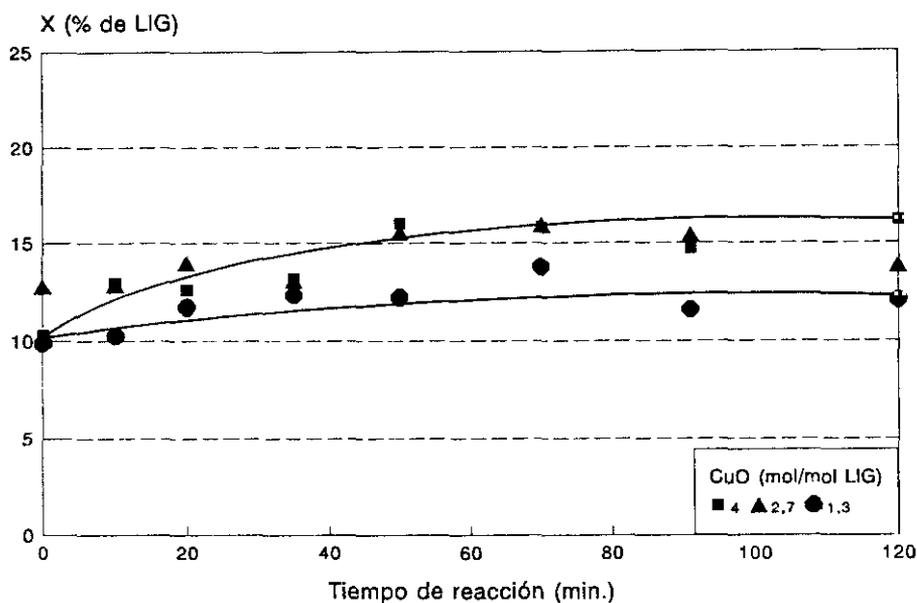


Figura 65. Conversión de la Lignina.
T=190 °C. [NaOH]=2N



La distribución de productos en la oxidación de lignina con óxido de cobre se muestra en las Figuras 72 a 74, donde se pueden apreciar las variaciones de las selectividades de los productos a distintas cantidades de CuO y con la temperatura como parámetro de las curvas. La acetoguyacona y la acetosiringona, productos que aparecen en cantidades significativas en la oxidación con CuO, son responsables de la disminución de selectividad en aldehídos que se observa respecto a la que se consigue con nitrobenzeno. Ello se debe a que estos dos productos son estables en las condiciones de la oxidación con óxido de cobre, mientras que en la oxidación con nitrobenzeno, se transforman a vainillina y aldehído siríngico.

Figura 66a. Rendimiento en Derivados Siringilo.
 T=170 °C. [NaOH]=2N

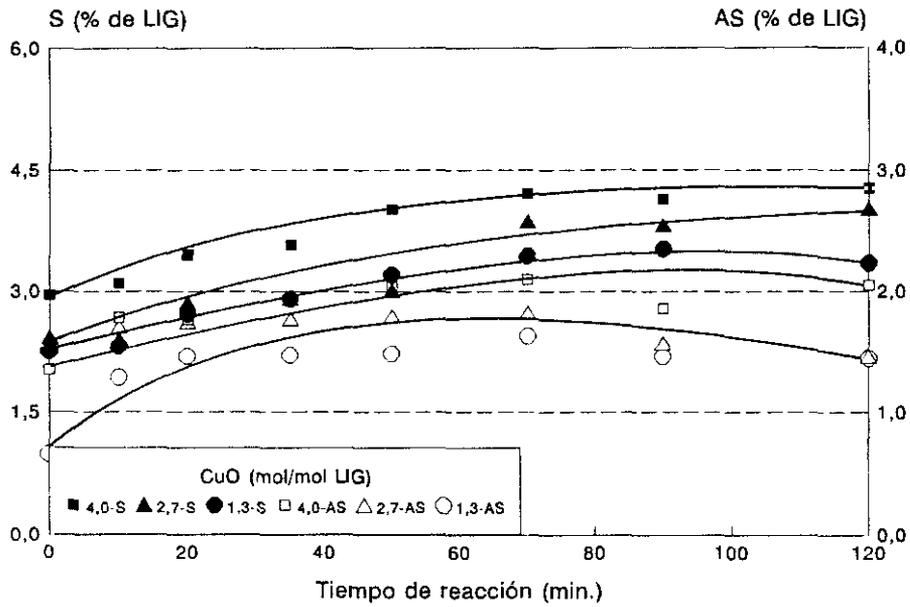


Figura 66b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.
 T= 170 °C. [NaOH]=2N

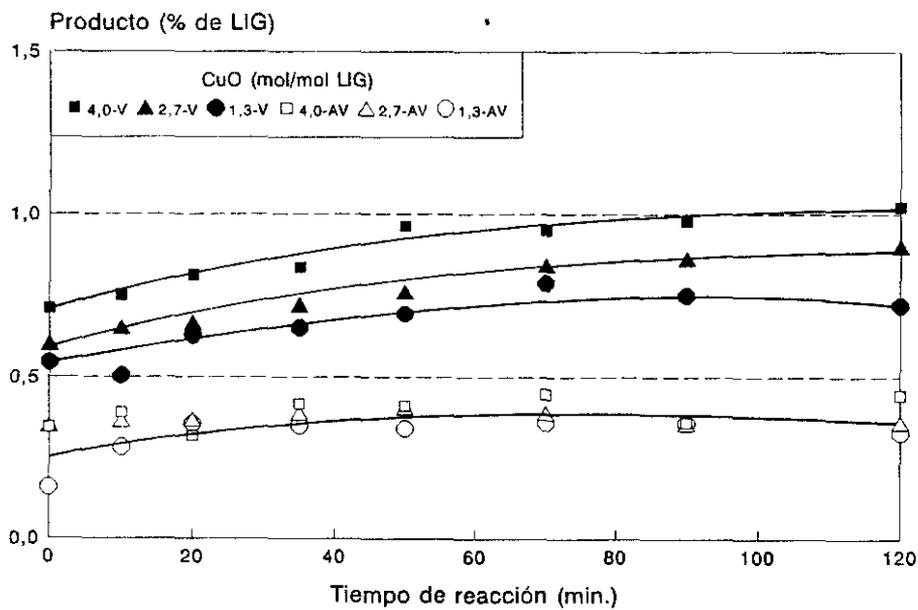


Figura 67a. Rendimiento en Derivados Siringilo.
 T=180 °C. [NaOH]=2N

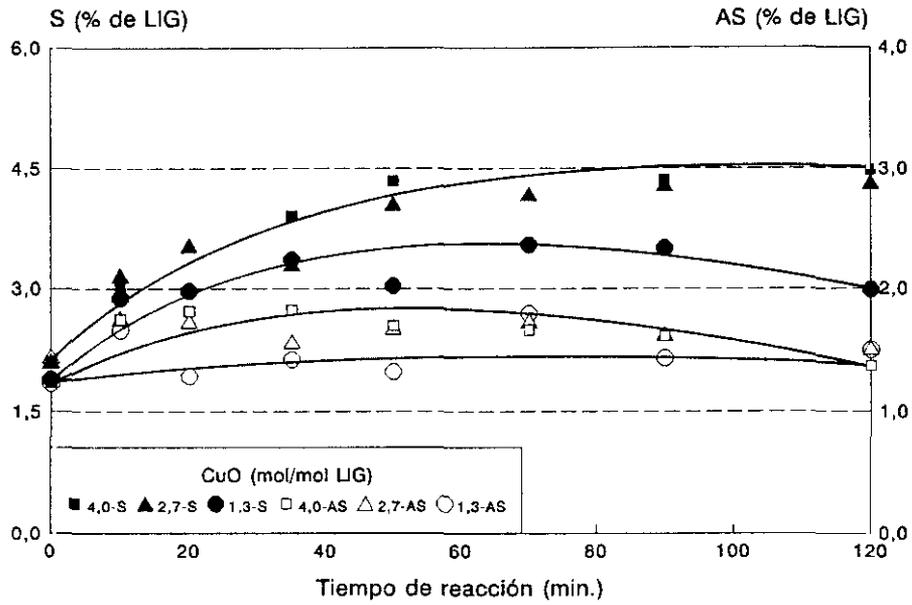


Figura 67b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.
 T=180 °C. [NaOH]=2N

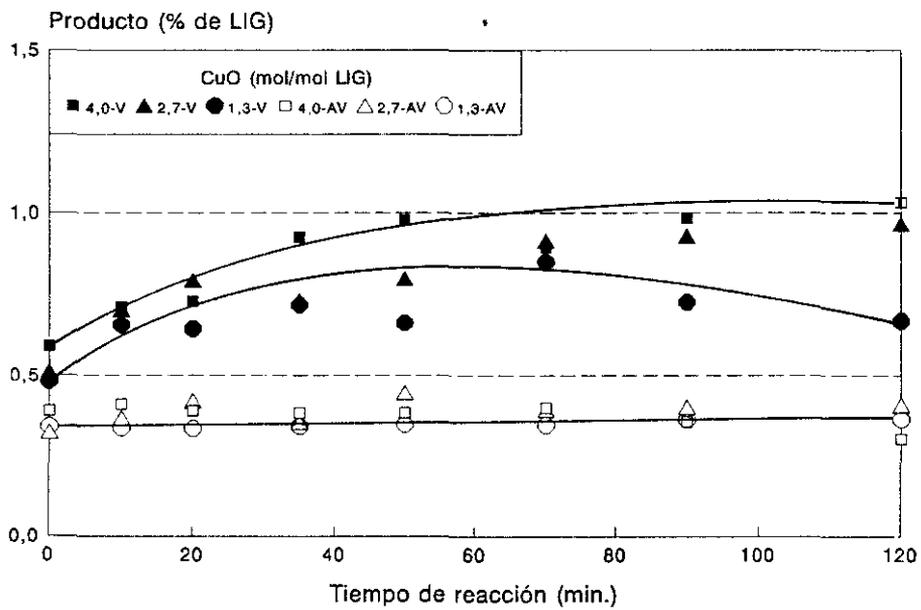


Figura 68a. Rendimiento en Derivados Siringilo.

T=190 °C. [NaOH]=2N

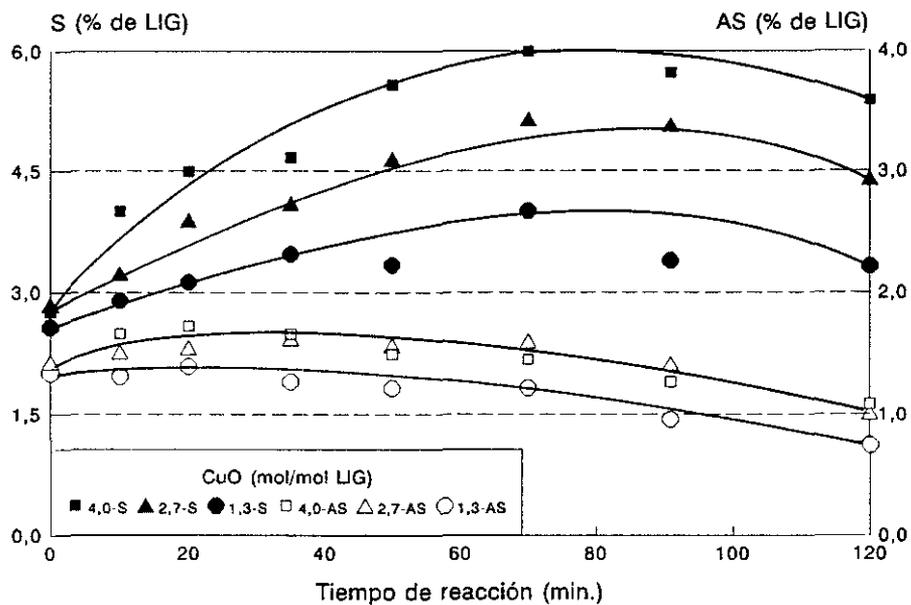


Figura 68b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.

T= 190 °C. [NaOH]=2N

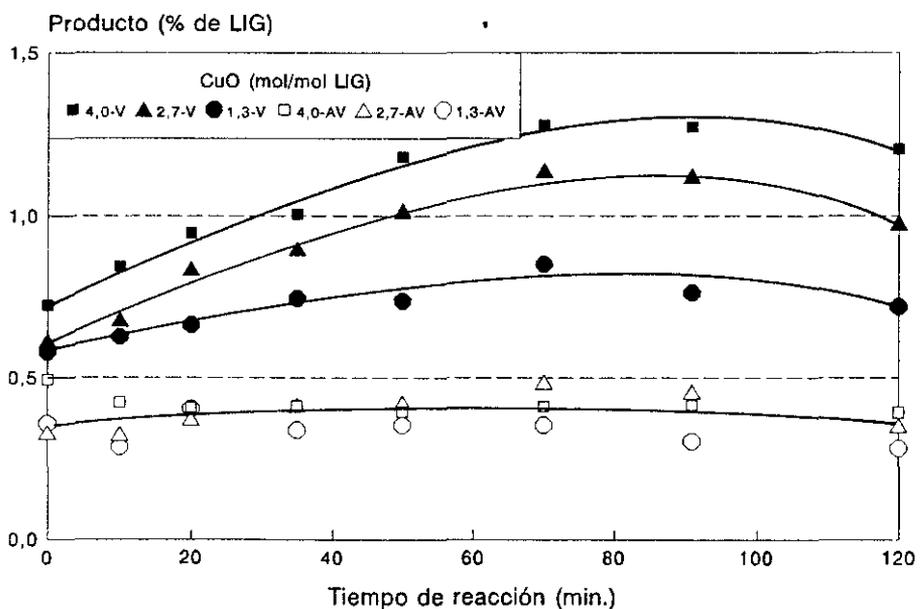


Figura 69a. Rendimiento en Derivados Siringilo.
 $\text{CuO} = 1,3 \text{ mol/mol LIG}$. $[\text{NaOH}] = 2\text{N}$

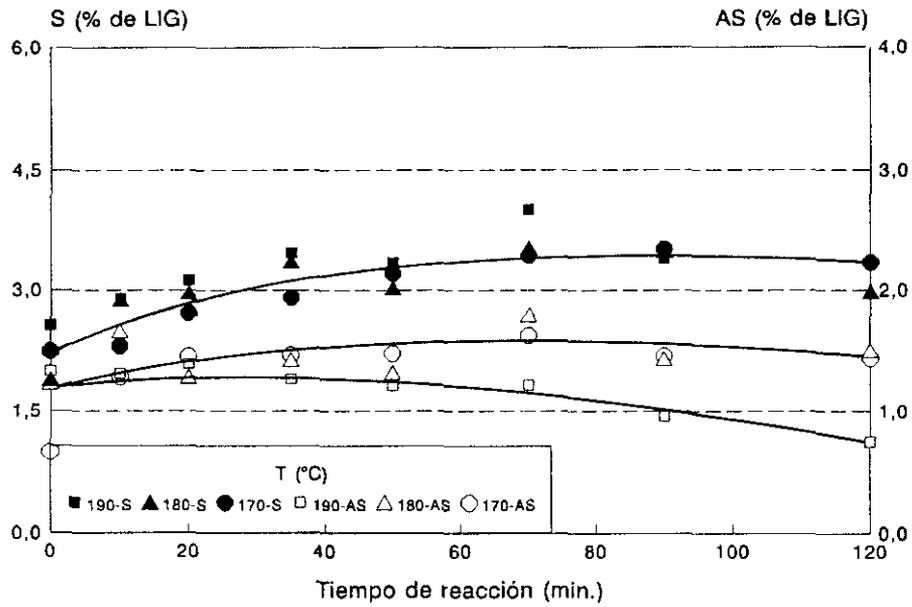


Figura 69b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.
 $\text{CuO} = 1,3 \text{ mol/mol LIG}$. $[\text{NaOH}] = 2\text{N}$

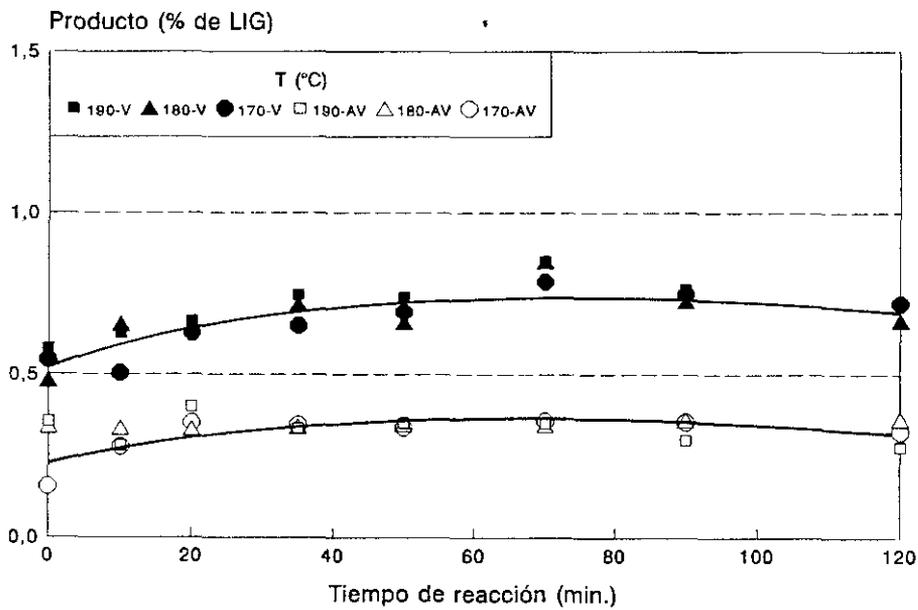


Figura 70a. Rendimiento en Derivados Siringilo.
 CuO=2,7 mol/mol LIG. [NaOH]=2N

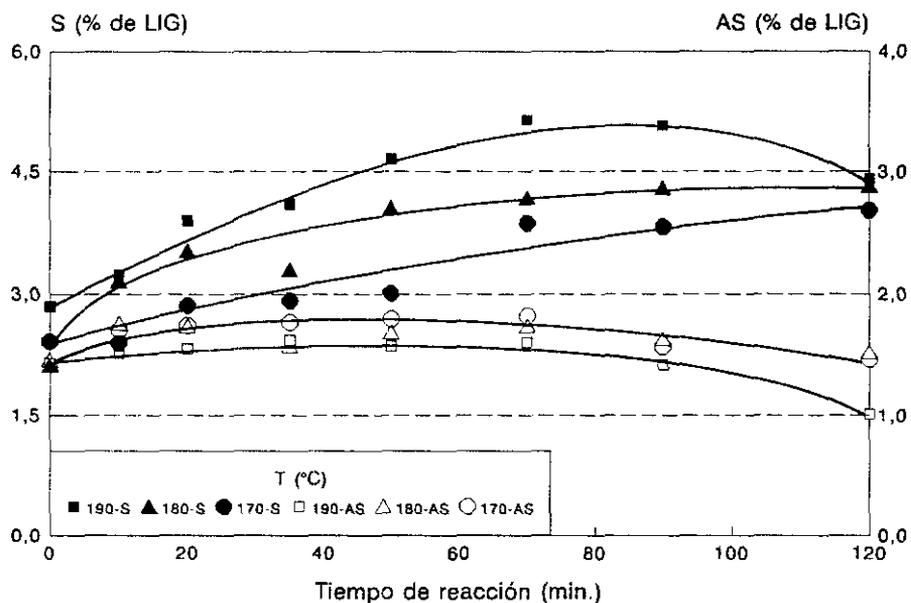


Figura 70b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.
 CuO=2,7 mol/mol LIG. [NaOH]=2N

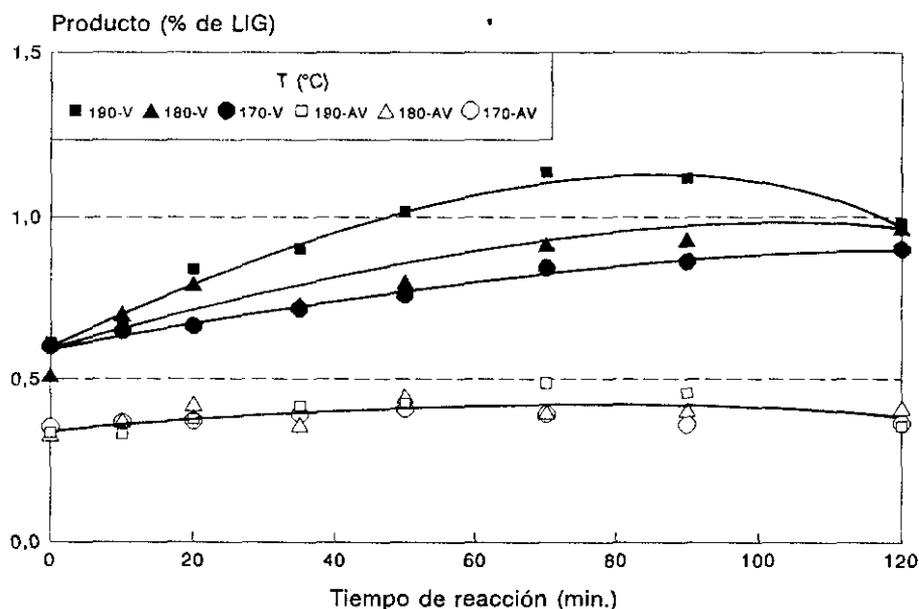


Figura 71a. Rendimiento en Derivados Siringilo.
 CuO=4,0 mol/mol LIG. [NaOH]=2N

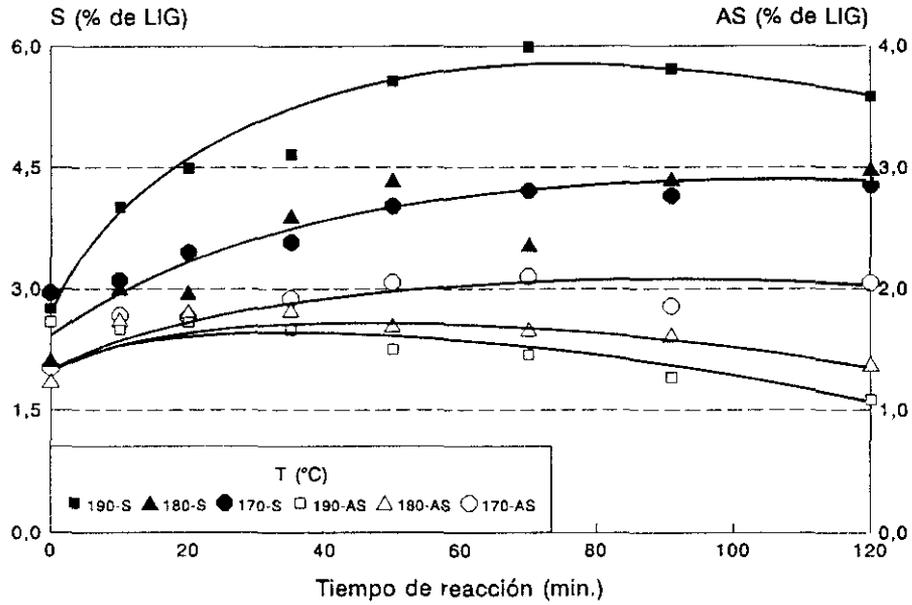


Figura 71b. Rendimiento en Derivados Guayacilo.
 CuO=4,0 mol/mol LIG. [NaOH]=2N

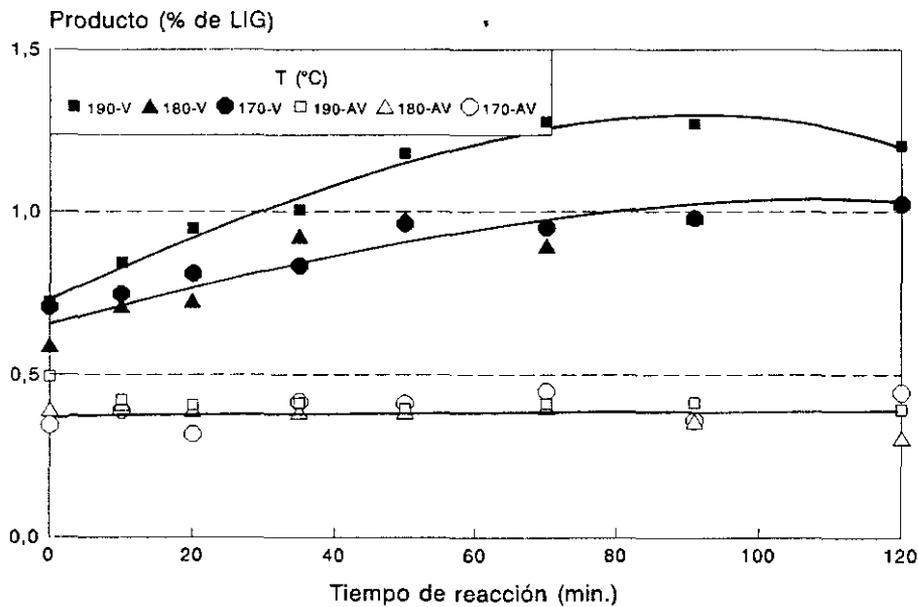


Figura 72a. Selectividad de los Derivados Siringilo.
 CuO=1,3 mol/mol LIG. [NaOH]=2N

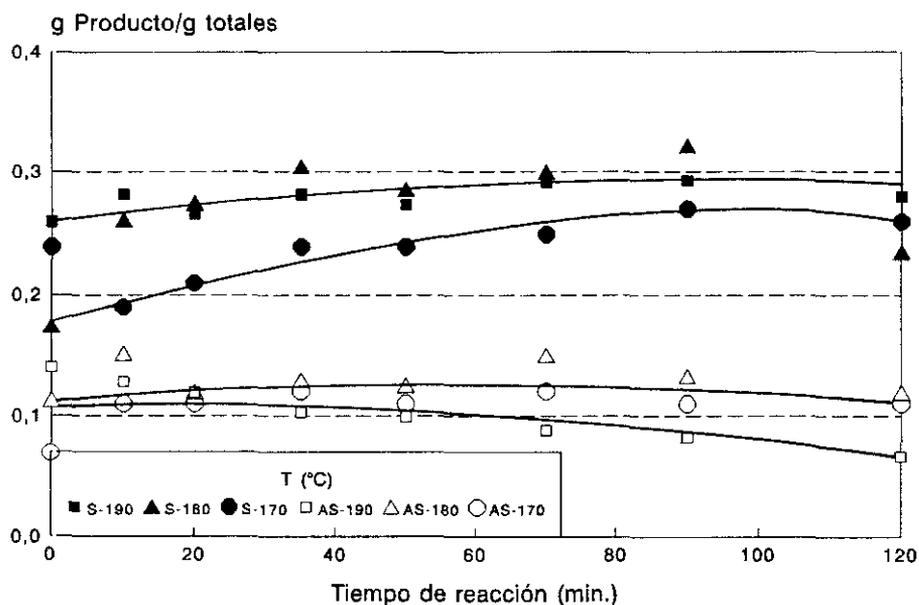


Figura 72b. Selectividad de los Derivados Guayacilo.
 CuO=1,3 mol/mol LIG. [NaOH]=2N

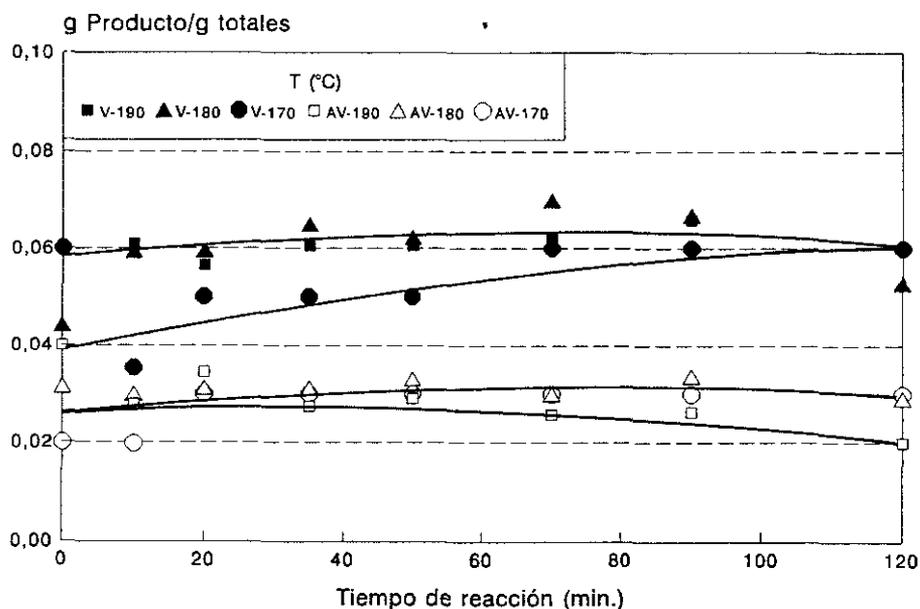


Figura 73a. Selectividad de los Derivados Siringilo.
 CuO=2,7 mol/mol LIG. [NaOH]=2N

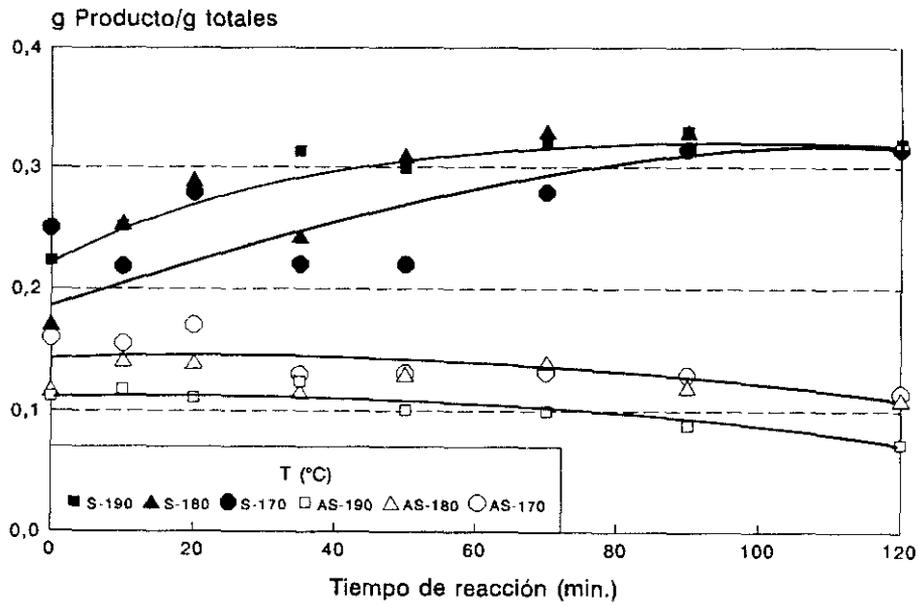


Figura 73b. Selectividad de los Derivados Guayacilo.
 CuO=2,7 mol/mol LIG. [NaOH]=2N

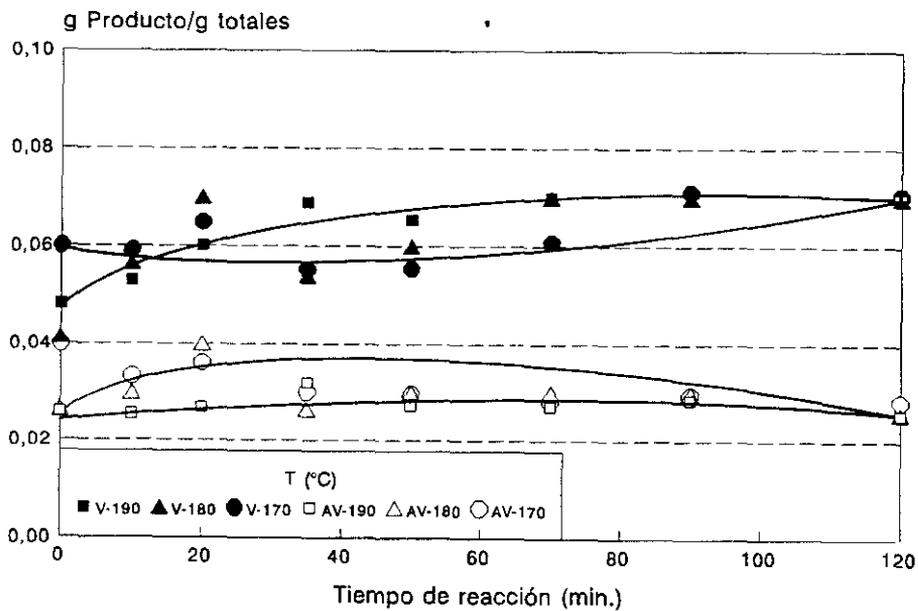


Figura 74a. Selectividad de los Derivados Siringilo.
 $\text{CuO} \approx 4,0 \text{ mol/mol LIG. } [\text{NaOH}] = 2\text{N}$

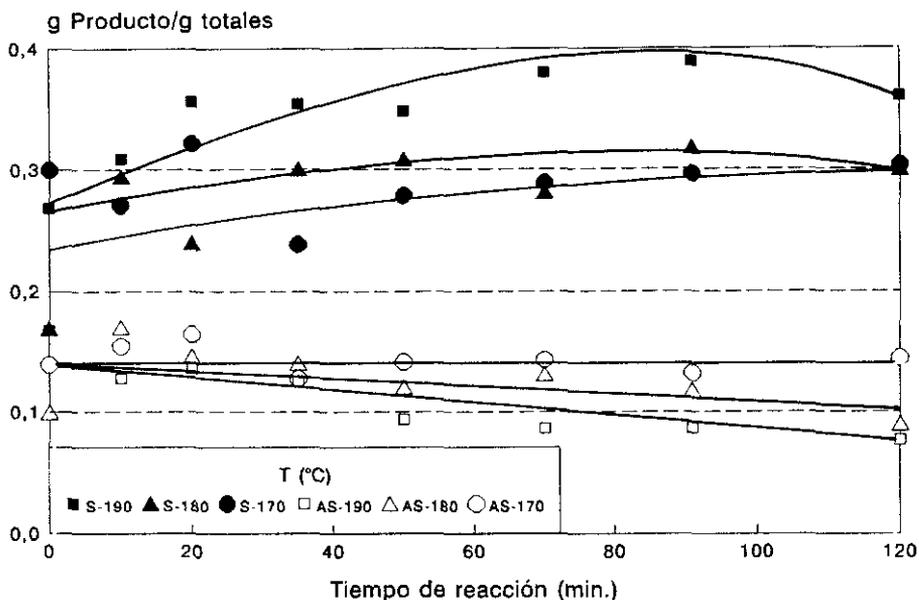
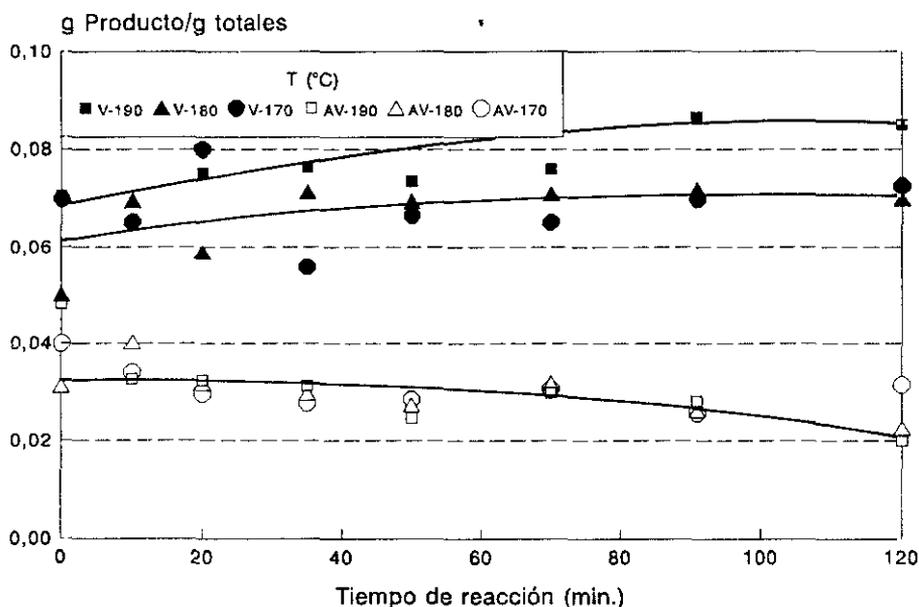


Figura 74b. Selectividad de los Derivados Guayacilo.
 $\text{CuO} \approx 4,0 \text{ mol/mol LIG. } [\text{NaOH}] = 2\text{N}$



Se observan solo (excepto para el AS) ligeras variaciones de la selectividad con el tiempo de reacción. Los cambios de la selectividad con la temperatura se producen principalmente para S y AS, la correspondiente al aldehído aumenta, mientras que la del ácido siríngico disminuye. Los cambios en la selectividad de los derivados guayacilo son menos acusados, especialmente en los minutos finales de la reacción. Por otra parte, el aumento de la cantidad de oxidante aumenta la selectividad de los aldehídos, con variaciones poco significativas en la selectividad de los ácidos.

La reacción de oxidación de la Lignina con Oxido de Cobre

El mecanismo de esta oxidación ha sido menos estudiado que el de la oxidación con nitrobenzeno. Sin embargo, **Chang y Allan (1971f)** basándose en un trabajo de **Kratzl y col. (1966)** han propuesto un mecanismo según el cual, el primer paso es la formación de un radical, que se estabiliza por resonancia y da lugar a un intermedio quinónico. A continuación, se forma la vainillina, por reagrupamiento en la cadena lateral, de manera parecida a como ocurría en la oxidación alcalina con nitrobenzeno. Otra posibilidad, que competiría con la anterior, es la reacción de acoplamiento del radical. La inestabilidad del compuesto radical intermedio hace que la velocidad de la primera etapa sea lenta en comparación con la de la segunda, sea ésta una etapa de acoplamiento o de transformación en aldehído. Si la reacción tiene lugar de esta manera, la velocidad de formación de aldehídos debe ser proporcional a la concentración de óxido de cobre y a la del radical, mientras que la velocidad de acoplamiento sería proporcional al cuadrado de la concentración del radical e independiente de la concentración de óxido de cobre (**Chang y Allan, 1971c**) (suponiendo reacciones elementales en fase líquida). La Figura 75 muestra un esquema de las reacciones a través de las cuales transcurre la formación de V y S. Un mecanismo diferente (ver Figura 76) ha sido propuesto por **Schultz y Fisher (1989)**, que suponen que la oxidación de la lignina

por el óxido de cobre (y por el nitrobenzeno) transcurre a través de radicales libres y en ella están involucrados los grupos hidroxil-bencílicos. Descartan la formación de intermedios quinónicos que harían necesaria la existencia de grupos hidroxil-fenólicos libres en la posición para.

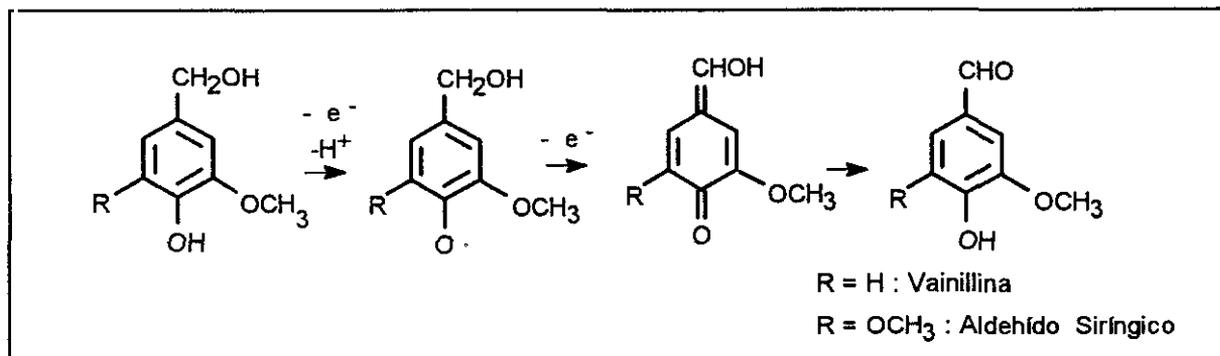


Figura 75.- Formación de aldehídos fenólicos vía fenolatos

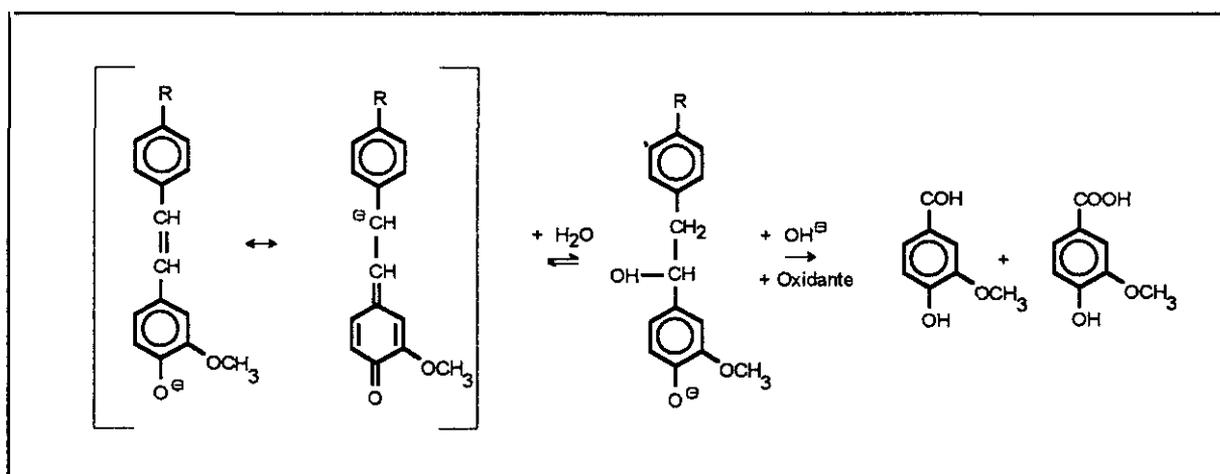


Figura 76.- Formación de aldehídos fenólicos vía radicalica

Un hecho observado en la oxidación con óxido de cobre es el aumento en el rendimiento en aldehídos que se produce al aumentar la cantidad de óxido de cobre y, en menor medida, al aumentar la temperatura. Esta observación es consistente con el primer mecanismo de reacción (**Chang y Allan, 1971f**), en el cual la primera etapa consistiría en la formación de un radical libre, inestable, que daña lugar a reacciones de acoplamiento o de oxidación a aldehído. La respuesta de este modelo a un aumento de la cantidad de oxidante sería la formación de más cantidad de aldehídos (se favorece el encuentro del radical con el óxido de cobre frente al encuentro de dos radicales). Por otra parte, la subida de la temperatura fomentará, en mayor medida, la reacción que precisa un mayor consumo energético, en este caso la de oxidación a aldehídos (**Chang y Allan, 1971c**). Estas circunstancias se han observado en los experimentos llevados a cabo, que, por tanto, son consistentes con el primer mecanismo de reacción propuesto para la oxidación con óxido de cobre (Figura 75).

Un aspecto interesante en la oxidación con óxido de cobre es la formación de considerables cantidades de acetoguacona y acetosiringona. Estos productos no aparecen, o están en muy pequeñas cantidades, en la oxidación con nitrobenzene. La estabilidad de estos dos compuestos en las condiciones de oxidación con óxido de cobre y con nitrobenzene fué objeto de estudio por parte de **Pepper y col. (1967)**. Acetoguacona y acetosiringona resultaron ser estables en la oxidación con óxido de cobre, pero inestables en la oxidación con nitrobenzene, donde se oxidan a vainillina y aldehído sirngico.

Los resultados de la oxidación de lignina con óxido de cobre suponen aproximadamente un 50 % del rendimiento en aldehídos que se obtiene con nitrobenzene, estas cifras cuestionan algunos datos bibliográficos (**Pepper y col., 1967; Pearl, 1942**) que dan rendimientos similares a los conseguidos en la oxidación con nitrobenzene y que comparan a ambos oxidantes en su capacidad

para convertir lignina a vainillina y aldehído siríngico. Sin embargo, y a semejanza de lo encontrado para la oxidación con nitrobeneno, los mayores rendimientos siempre se refieren a muestras de lignina poco modificadas y nunca a alcaliligninas, lo que hace pensar de nuevo en que los cambios ocurridos durante la cocción hacen menos apta la lignina para su oxidación a aldehídos fenólicos.

La aparición en el cromatograma de acetoguayacona y acetosiringona, dos picos de gran tamaño que no han aparecido en la oxidación con nitrobeneno, ha planteado la posibilidad de que el defecto de rendimiento sea debido a la formación de estos productos en lugar de la vainillina y el aldehído siríngico. Además, y como se dijo con anterioridad, en el trabajo de **Pepper y col. (1967)**, se ha comprobado que estos productos pasan a vainillina y aldehído siríngico en las condiciones de la oxidación con nitrobeneno. Para corroborar esta suposición se han comparado los rendimientos en vainillina y aldehído siríngico obtenidos tras dos horas de reacción con nitrobeneno, con los obtenidos con óxido de cobre, tomando en consideración dos posibilidades:

- a.-) se comparan solo los picos de vainillina y aldehído siríngico
- b.-) en el cromatograma se suman las áreas de los picos de la vainillina y la acetoguayacona y las del aldehído siríngico y la acetosiringona.

Mediante esta comparación (ver Tabla 53), se pretende estimar la cantidad de lignina desviada a la formación de acetoguayacona (ACG) y acetosiringona (ACS) y, por lo tanto, irrecuperable para la obtención de aldehídos. Los datos, que se presentan en las dos últimas columnas, no pretenden ser rigurosos al haberse realizado las siguientes suposiciones:

- a.- acetoguayacona y acetosiringona tienen una respuesta igual, respectivamente, a la vainillina y al aldehído siríngico (cabe esperar valores muy parecidos

por la similar naturaleza química), y por tanto, se ha asumido el calibrado realizado anteriormente para estos compuestos.

- b.- la acetoguyacona y la acetosiringona se transforman completamente en vainillina y aldehído siríngico cuando son sometidas a las condiciones de oxidación con nitrobenceno.
- c.- el efecto de las concentraciones de nitrobenceno y óxido de cobre que se comparan tienen un poder oxidante similar.

Teniendo en cuenta estas suposiciones, de la comparación se desprende que las cantidades de aldehído siríngico que se obtendrían con la oxidación completa de acetosiringona, aproximarían los rendimientos conseguidos con ambos oxidantes. El rendimiento modificado en vainillina queda muy lejos del obtenido con nitrobenceno, a pesar de las imprecisiones que entraña la comparación; por tanto, la formación de acetoguyacona y acetosiringona no serían las únicas causas del descenso del rendimiento en aldehídos.

Tabla 53. Comparación de la oxidación con nitrobenceno y óxido de cobre

Rendimientos al final de la reacción (120 min.)								
T (°C)	NB (ml/g LIG)			CuO (mol/g LIG)			CuO V+ACG; S+ACS	
	V	S		V	S		V	S
170	6,29	2,22	7,89	12,67	0,72	3,35	1,04	6,74
170	9,43	2,14	9,22	25,35	0,90	4,03	1,22	7,27
170	12,58	2,68	10,57	38,02	1,02	4,28	1,33	7,27
180	6,29	2,44	10,58	12,67	0,67	2,98	1,00	6,38
180	9,43	2,58	10,69	25,35	0,97	4,33	1,31	7,68
180	12,58	2,09	8,34	38,02	1,03	4,49	1,40	7,95
190	6,29	2,32	9,47	12,67	0,72	3,32	1,02	6,66
190	9,43	2,30	9,34	25,35	0,98	4,41	1,44	8,03
190	12,58	2,29	9,20	38,02	1,20	5,38	1,60	9,16

3.4.3.- Oxidación con oxígeno

El estudio de la influencia de las variables de la oxidación con oxígeno presenta mayor complejidad que en los casos anteriores al haberse introducido una nueva variable, la concentración de NaOH. La particularidad del oxígeno reside en las sucesivas reacciones que experimenta con el hidróxido sódico y en la diferente estabilidad de las especies originadas a distinto pH del medio (la Figura 33 muestra el esquema de estas reacciones). Todo esto ha hecho que se considere la concentración de NaOH como una variable más de la oxidación.

Las Tablas 54 a 56 recogen los resultados de los experimentos expresados en términos de conversión, rendimientos y selectividades. En comparación con los oxidantes anteriores, el oxígeno proporciona los menores porcentajes de aldehídos, con rendimientos que no sobrepasaron el 3,4 % en S, 1,1 % en V y 2 % en AS. Al igual que ocurre con el óxido de cobre, aparecen dos nuevos picos, supuestamente acetoguyacona y acetosiringona, de magnitudes similares a las de los aldehídos y que afectan en consecuencia a su selectividad. En dos situaciones experimentales ($[\text{NaOH}] = 2\text{N}$, $T = 190\text{ }^\circ\text{C}$ y $P_{\text{O}_2} = 13\text{-}15\text{ atm.}$ y, por otro lado, $[\text{NaOH}] = 1\text{N}$, $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ y $P_{\text{O}_2} = 12\text{-}15\text{ atm.}$), los rendimientos fueron superiores al resto de los casos, con resultados muy próximos a los que ha presentado **Salomon (1979)**, aunque sensiblemente inferiores a los que han obtenido **Kagawa y Rokugawa (1971)**. De estos últimos valores no se ha encontrado confirmación, lo que, según la experiencia que se ha adquirido durante el desarrollo de este trabajo, sustenta la sospecha de que hayan podido cometer algún error al determinar los rendimientos en aldehídos.

El examen de los efectos de las variables comienza con el estudio de la conversión, representado en las Figuras 77 a 79. En ellas se observa que, en general, la conversión a las dos horas de la reacción no supera el valor de 0,10 de

la cantidad de lignina inicial, valor éste inferior a los obtenidos con los anteriores oxidantes (0,15 con CuO y 0,25 con NB). La concentración de hidróxido sódico, cuando pasa de 0,5M a 2M, aumenta claramente la conversión de la reacción, con variaciones de 0,03 entre los valores extremos (Figura 78). El aumento de la presión parcial de oxígeno en el reactor hace aumentar la conversión (Figura 77), aunque el efecto es más apreciable cuando la concentración de hidróxido sódico es suficientemente grande (1M). Por último, las temperaturas más altas aumentan la conversión (Figura 79), con aumento similares independientemente de la concentración de hidróxido sódico utilizada.

Las Figuras 80 a 82 muestran, respectivamente, los efectos de la concentración de hidróxido sódico, la presión parcial de oxígeno y la temperatura sobre los rendimientos en los productos analizados. La concentración de hidróxido sódico es un factor determinante en el rendimiento de los productos, en la Figura 80 se aprecia como cualquiera de los cuatro productos representados aumenta su rendimiento cuando se aumenta la concentración de NaOH, con incrementos del rendimiento mayores para los productos que se obtienen en mayor cantidad ($S > AS = V > AV$). Este resultado coincide con el ya observado en la Figura 78, que muestra, para la conversión, la misma dependencia con la concentración de NaOH.

El efecto sobre el rendimiento de la presión parcial de oxígeno se muestra en la Figura 81. En ella permanece fija la temperatura de reacción (por tanto también la presión de vapor) y la presión total se varía entre 12 y 15 atm, lo que descontando la presión de vapor (8,1 atm, medidas justo antes de introducir oxígeno al reactor) resultan presiones parciales de oxígeno entre 4 y 7 atm. Este aumento en la presión de oxígeno resulta en una elevación del rendimiento en aldehídos y cambios poco significativos en el rendimiento en sus ácidos correspondientes (Figura 81). Al igual que sucede con los cambios en la conversión (Figura 77), la

presión de oxígeno influye solo cuando la concentración de NaOH es suficientemente alta.

El efecto de la temperatura sobre el rendimiento se observa en la Figura 82. En ella se manifiestan cambios importantes en el rendimiento del aldehído siríngico y de los ácidos y con cambios poco importante en el rendimiento en vainillina. El rendimiento en los ácidos desciende claramente cuando la temperatura pasa de 170 a 190 °C, este descenso se observa igualmente con las dos concentraciones de NaOH representadas en la figura. El rendimiento en aldehído siríngico tiene un comportamiento diferente a lo esperado; si la concentración de NaOH es 0,5M, el rendimiento apenas cambia con la temperatura de reacción, pero cuando la concentración de NaOH es 1M, el rendimiento alcanza un valor máximo a la temperatura de 180 °C. Este resultado no ha aparecido hasta ahora en los otros dos oxidantes utilizados y se confirma por la ausencia de un máximo para los demás compuestos (V, AS, AV) en las mismas condiciones de operación (que descarta un error en la realización del experimento o en el análisis) y por los resultados idénticos en los experimentos Ox-21, Ox-22 y Ox-28 (Tabla 57), realizados en idénticas condiciones pero con la adición de pequeñas cantidades de CuSO_4 como catalizador.

El examen de las Figuras 80 a 82 muestra que, en términos generales, los rendimientos aumentan con el tiempo de reacción, solo en los derivados siringilo, y en condiciones de temperatura elevada, se aprecia con claridad la existencia de un máximo de rendimiento con el tiempo de reacción (Figuras 80 y 82).

En el caso de la oxidación con oxígeno es más difícil establecer unas conclusiones sobre los efectos de las variables de trabajo, debido en parte a que los rendimientos que se alcanzan son sensiblemente inferiores a los que se logran con otros oxidantes, y por lo tanto, también lo son las variaciones que se puedan

producir. Las conclusiones que se encontraron en este estudio se resumen en los siguientes puntos:

- El aumento de la concentración de NaOH aumenta, de manera clara, los rendimientos en aldehídos y ácidos.
- La presión de oxígeno solo muestra influencia clara, dentro del intervalo de presiones considerado, sobre el rendimiento en aldehídos, si bien el efecto es moderado y depende también de la cantidad de NaOH.
- El aumento de la temperatura de reacción hace disminuir el rendimiento en ácidos, deja inalterado el rendimiento en V y, si la concentración de NaOH es suficientemente grande ($>0,5$ M), provoca un máximo en el rendimiento en S a la temperatura de 180 °C.
- El rendimiento en aldehídos y ácidos aumenta durante todo el intervalo de tiempo considerado (120 minutos), solo para las temperaturas más elevadas se observan máximos de S y AS con el tiempo de reacción.

La oxidación con oxígeno, como la oxidación con CuO, muestra la presencia en cantidades considerables de dos nuevos productos, estos productos aparecen en el cromatograma a los mismos tiempos de elución que en la oxidación con CuO, por lo que se les ha considerado también como acetoguyacona (primero en aparecer tras el pico del S) y acetosiringona (segundo en aparecer tras S y el pico de mayor tamaño). La distribución de productos en la oxidación con oxígeno es, por tanto, muy similar a la que existe en la oxidación con CuO y se muestra en las Figuras 83 a 85.

En estas figuras, se observa que la selectividad de los productos analizados muestra diferencias poco importantes con el tiempo de reacción; tiende a aumentar en el caso de V y S o a disminuir, en el caso de AS, según progresa la reacción. En todo el intervalo de variables estudiado, S_s se encuentra siempre comprendida entre 0,3 y 0,4, siendo el producto mayoritario, aunque no en la misma proporción

que en las oxidaciones con nitrobenzono e hidróxido de cobre. Le sigue en importancia S_{AS} , cuyo valor oscila alrededor de 0,2 lo que le sitúa claramente por encima de la vainillina, que con los oxidantes anteriores se encontraba en mayor proporción.

La concentración de NaOH (Figura 83) afecta solo a los derivados guayacilo, que muestran ligeros aumentos para una concentración 2M de NaOH. La presión parcial de oxígeno (Figura 84) no modifica apreciablemente los selectividades de los productos, con algunas diferencias al inicio de la reacción; mientras que la temperatura de reacción (Figura 85), no influye sobre S_S , aumenta S_V y hace disminuir S_{AS} y S_{AV} , aunque en el caso de los derivados guayacilo los cambios son siempre reducidos.

Figura 77. Conversión de la Lignina.
T=180 °C.

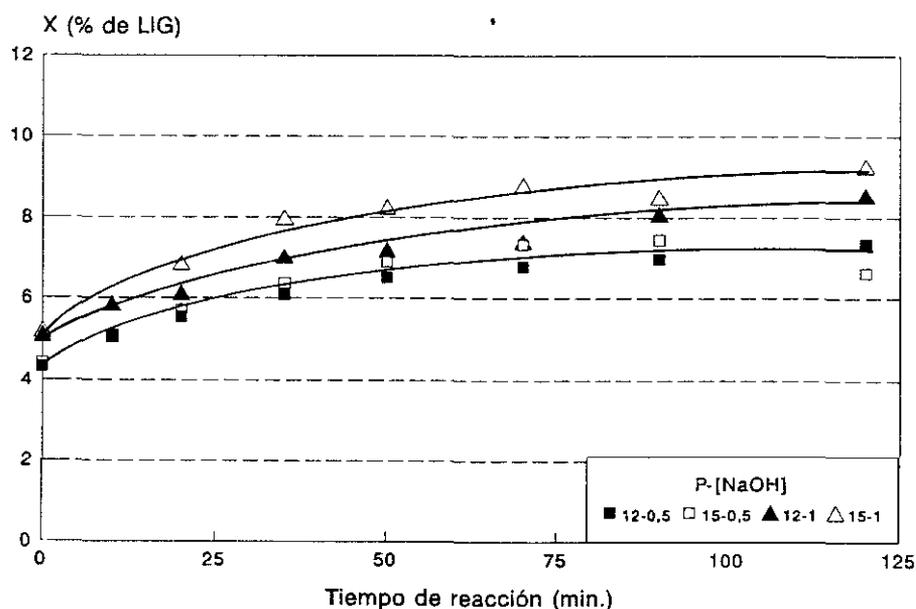


Figura 78. Conversión de la Lignina.

T=190 °C. P= 15 atm.

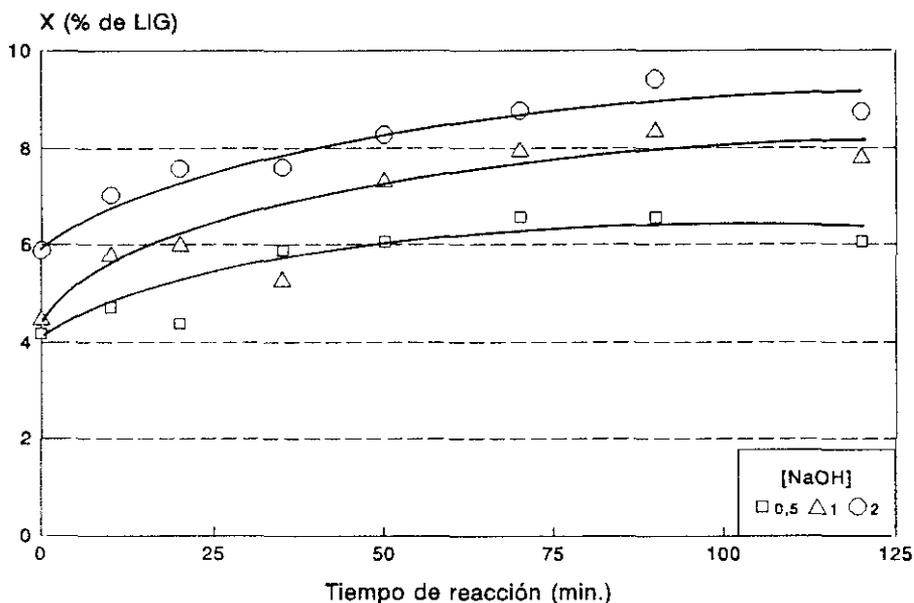


Figura 79. Conversión de la Lignina.

P (atm): 10 (170°C) y 12 (180°C)

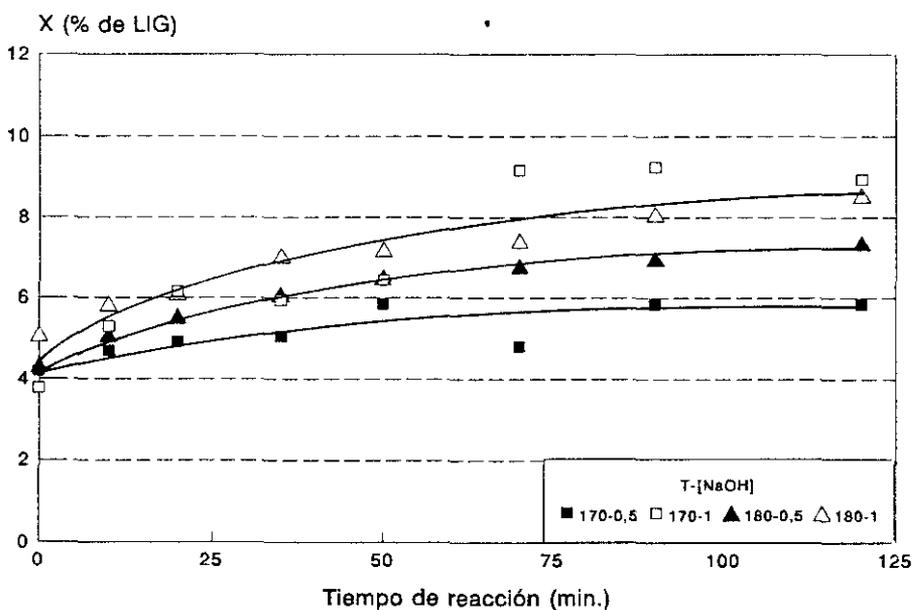


Figura 80a. Rendimiento en S.
 T=190 °C. P= 15 atm.

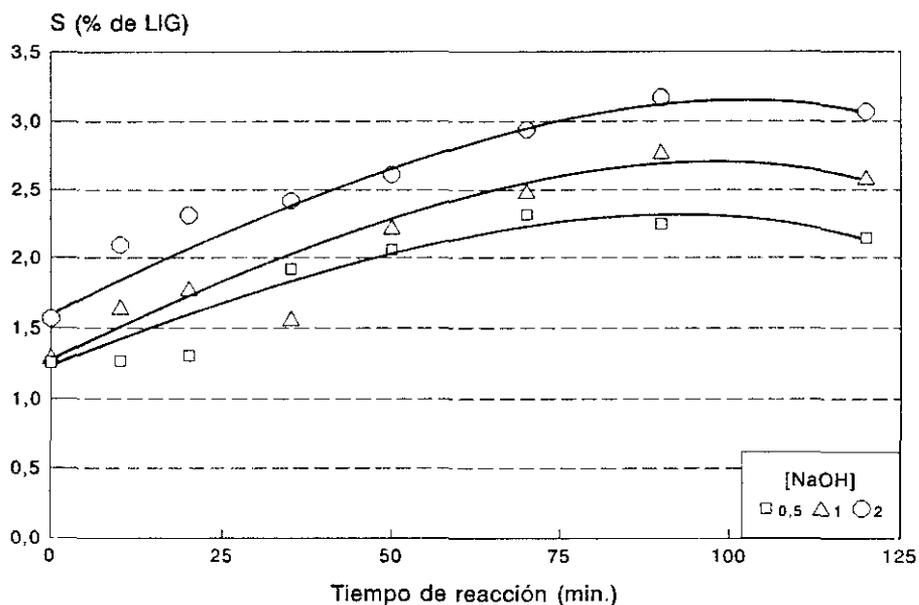


Figura 80b. Rendimiento en V.
 T=190 °C. P= 15 atm.

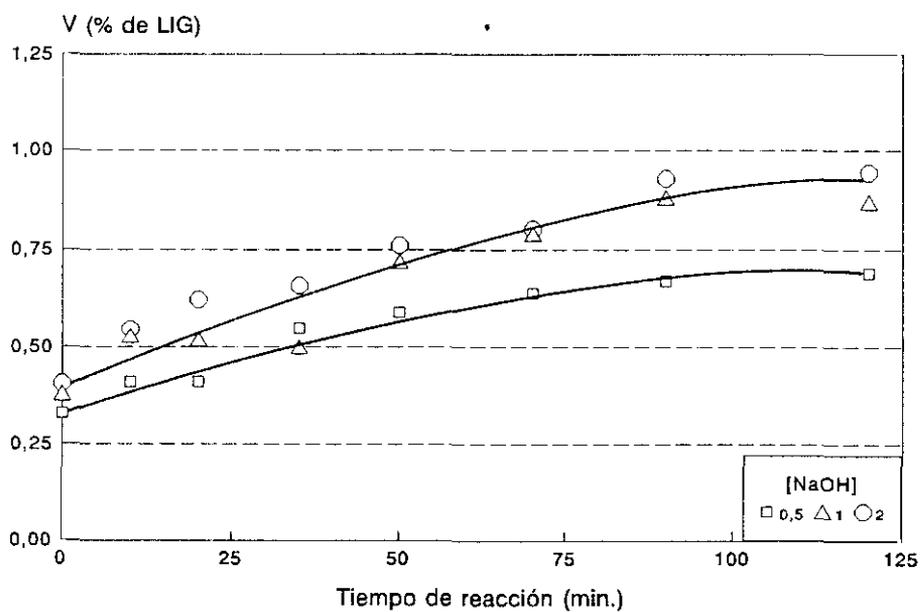


Figura 80c. Rendimiento en AS.

T=190 °C. P= 15 atm.

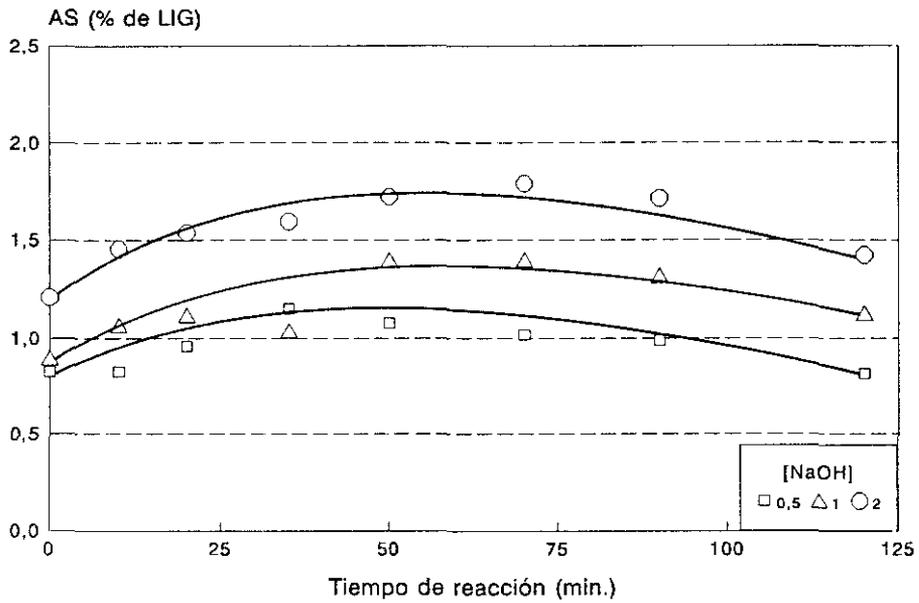


Figura 80d. Rendimiento en AV.

T=190 °C. P= 15 atm.

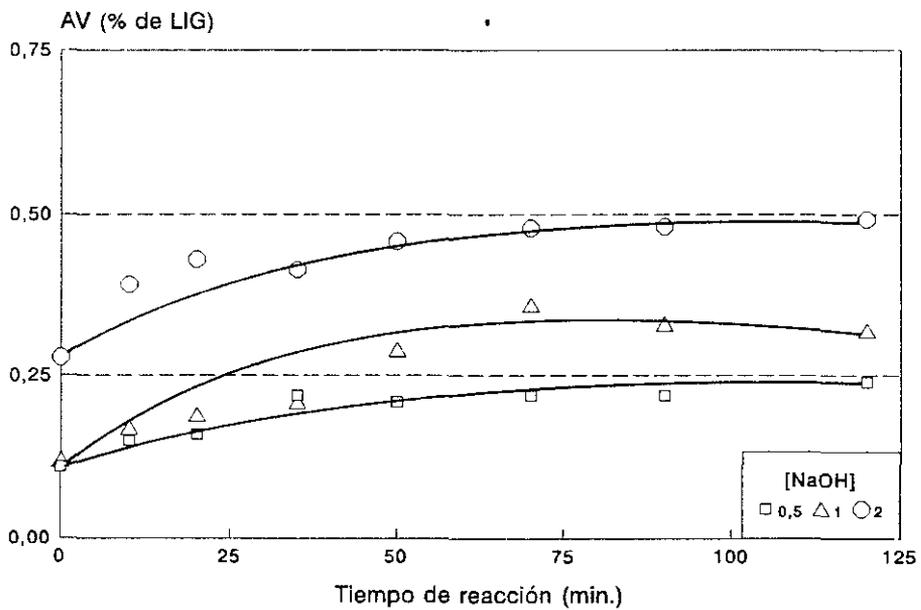


Figura 81a. Rendimiento en S.
T=180 °C.

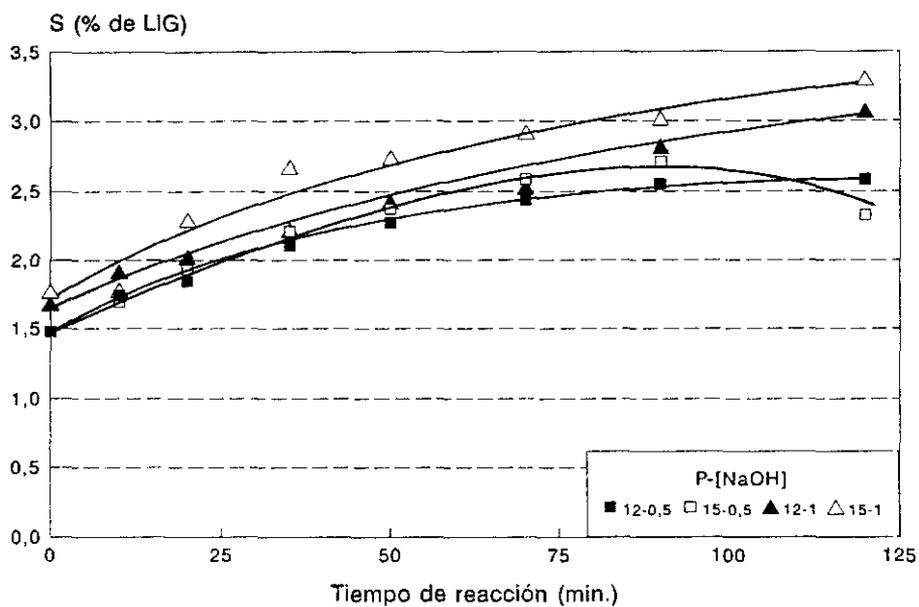


Figura 81b. Rendimiento en V.
T=180 °C.

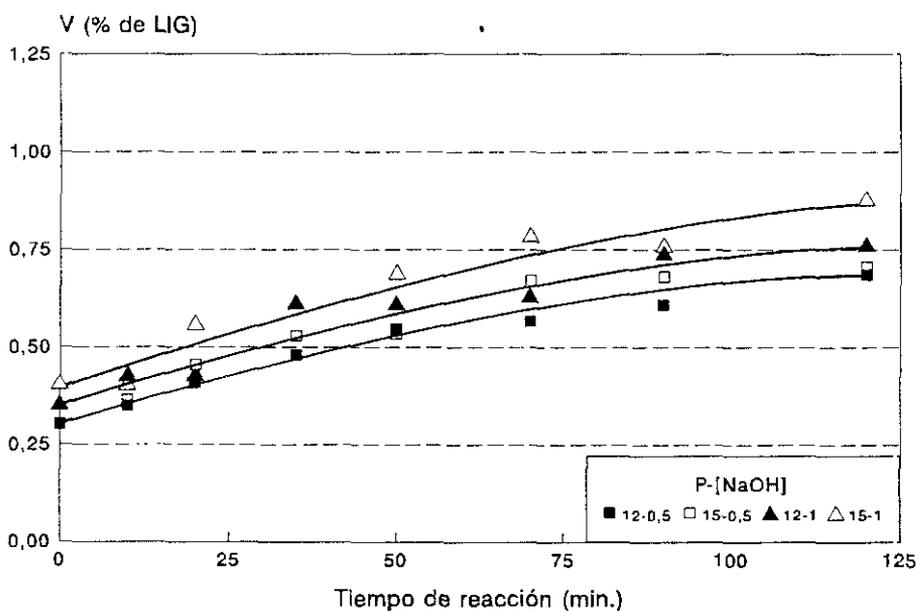


Figura 81c. Rendimiento en AS.
T=180 °C.

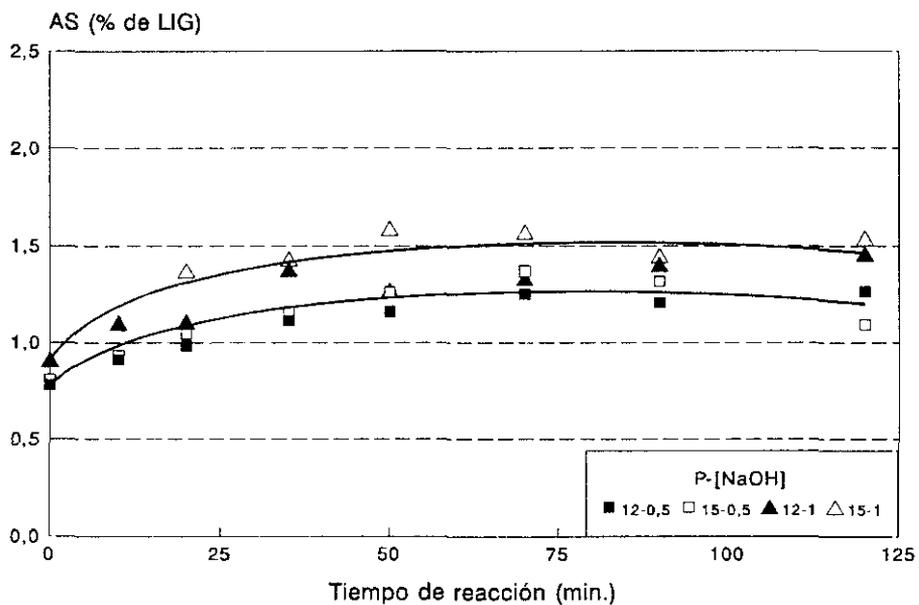


Figura 81d. Rendimiento en AV.
T=180 °C.

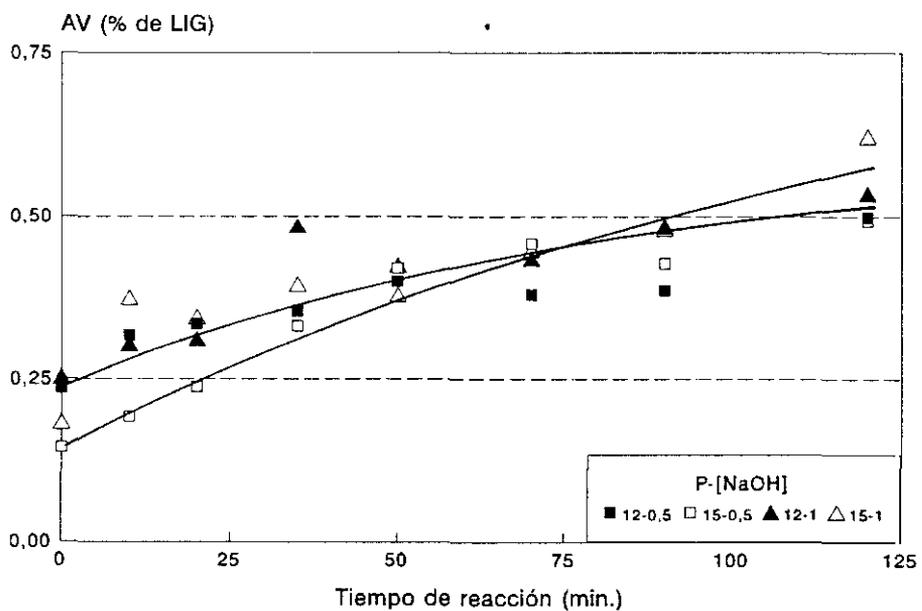


Figura 82a. Rendimiento en S.
P=15 atm.

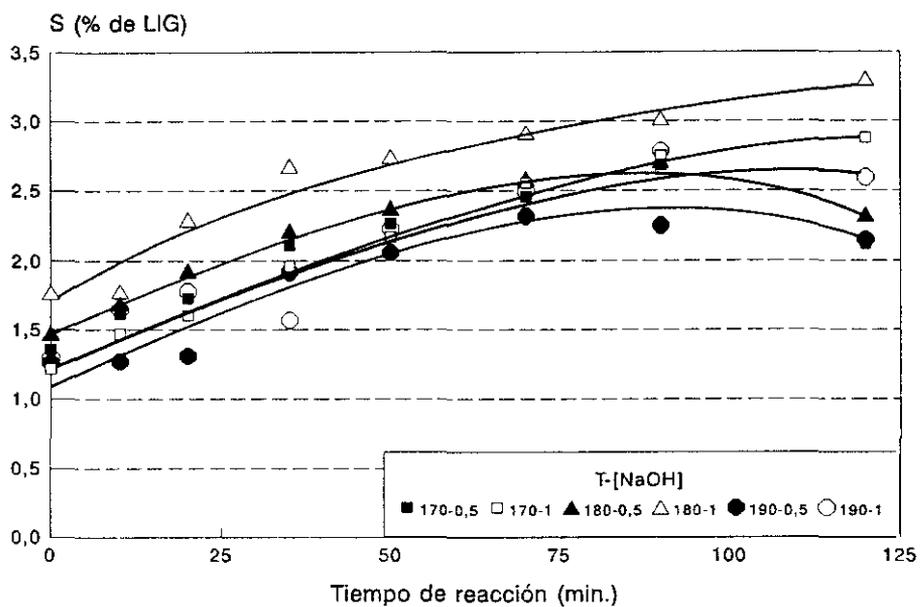


Figura 82b. Rendimiento en V.
P=15 atm.

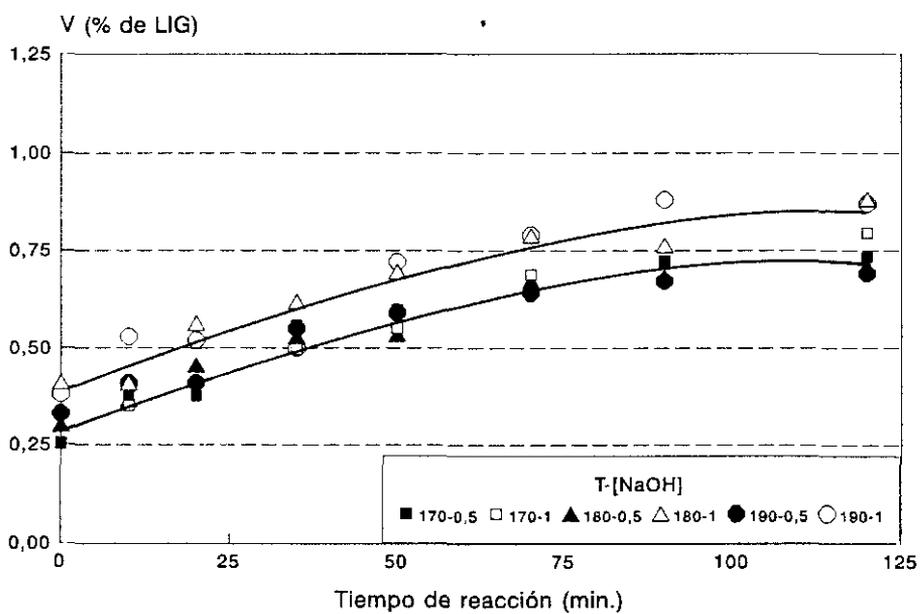


Figura 82c. Rendimiento en AS.
P=15 atm.

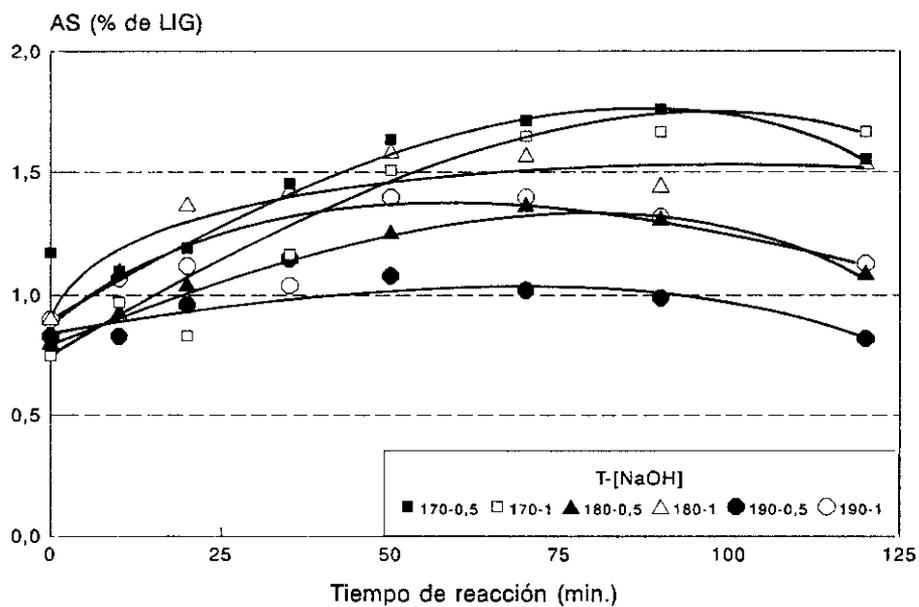


Figura 82d. Rendimiento en AV.
P=15 atm.

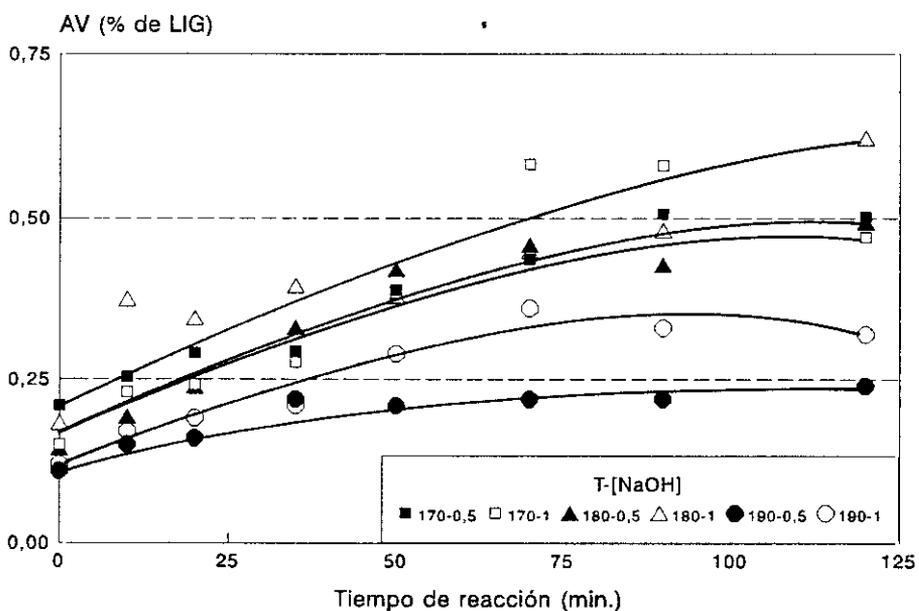


Figura 83a. Selectividad de los derivados Siringilo.
 T=190 °C. S (negro), AS (blanco)

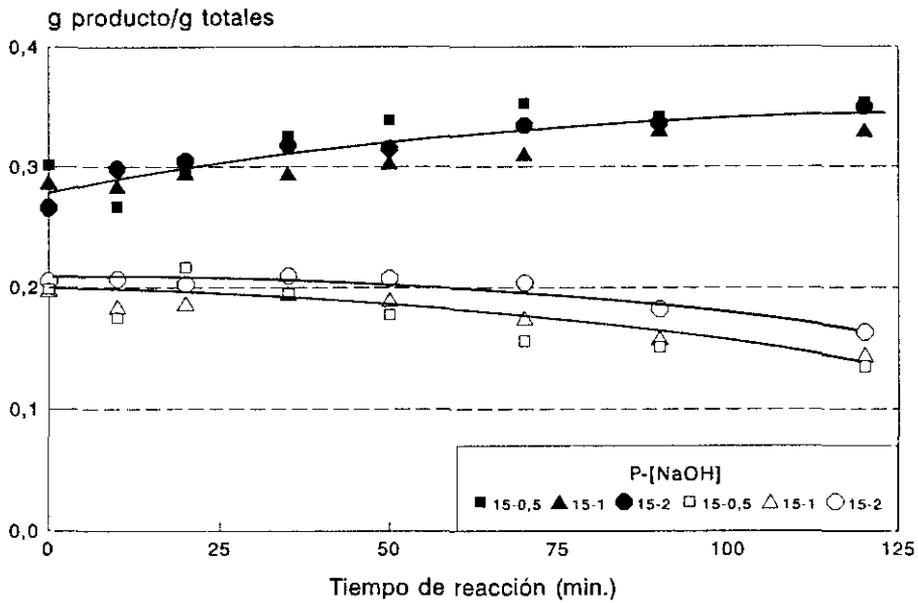


Figura 83b. Selectividad de los derivados Guayacilo.
 T=190 °C. V (negro), AV (blanco)

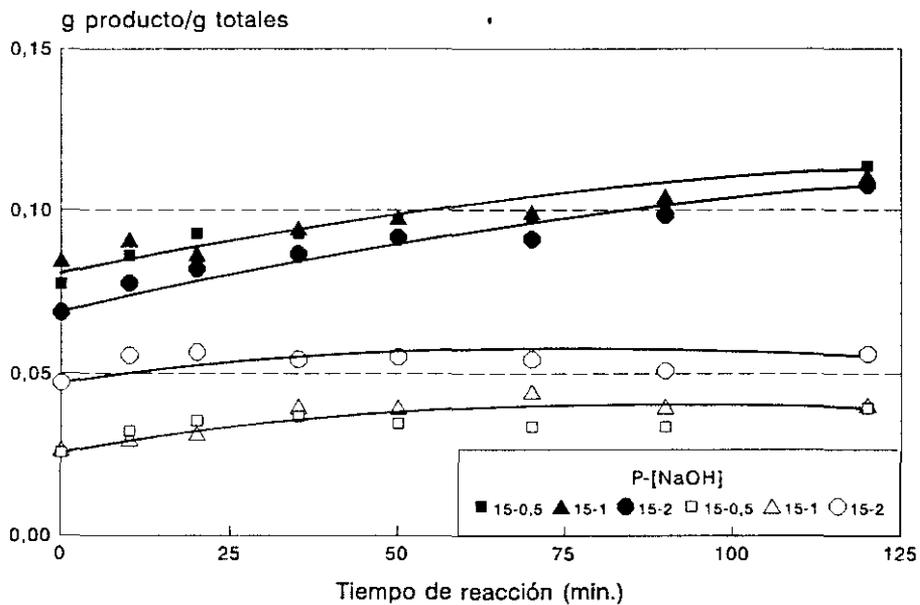


Figura 84a. Selectividad de los derivados Siringilo.
 T=180 °C. S (negro), AS (blanco)

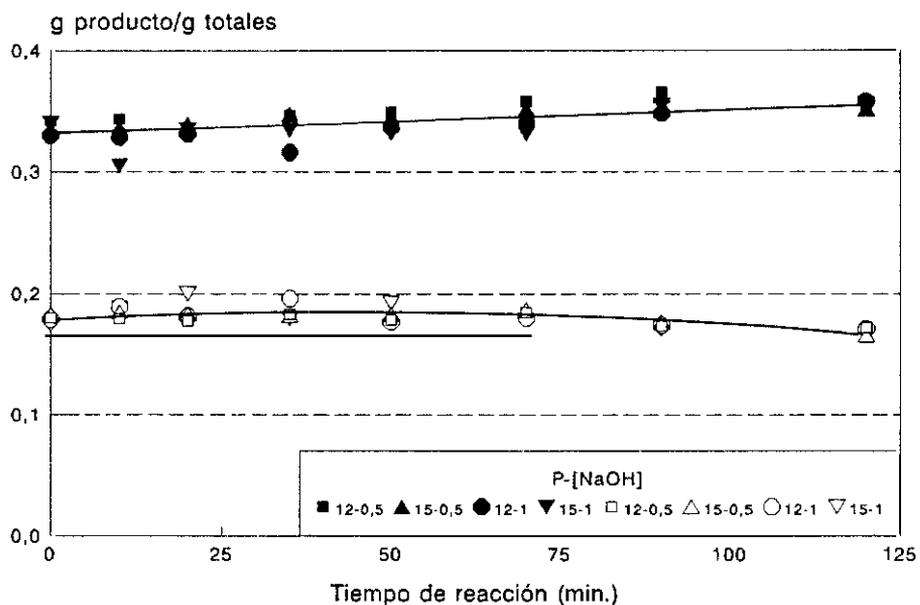


Figura 84b. Selectividad de los derivados Guayacilo.
 T=180 °C. V (negro), AV (blanco)

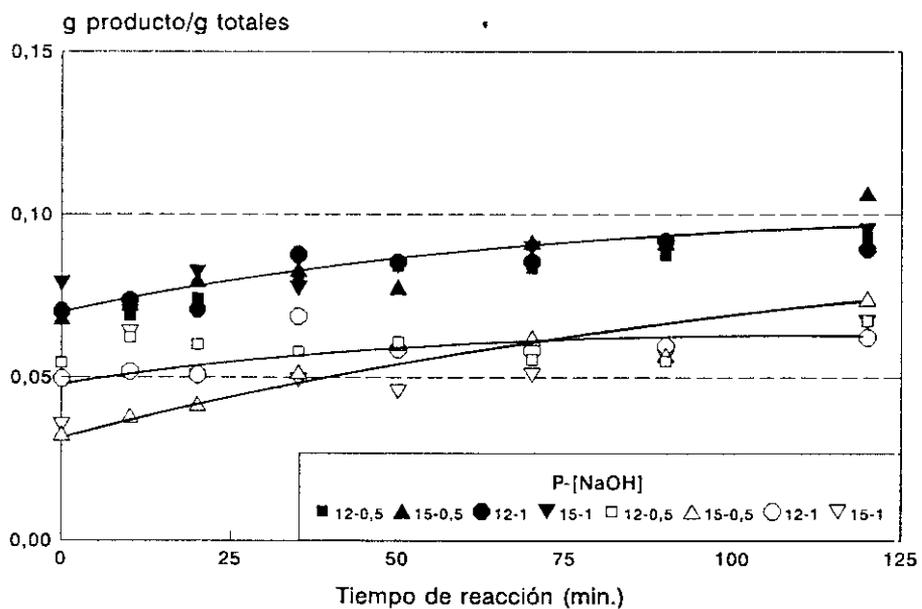


Figura 85a. Selectividad de los Derivados Siringilo.
 P=15 atm. S (negro), AS (blanco)

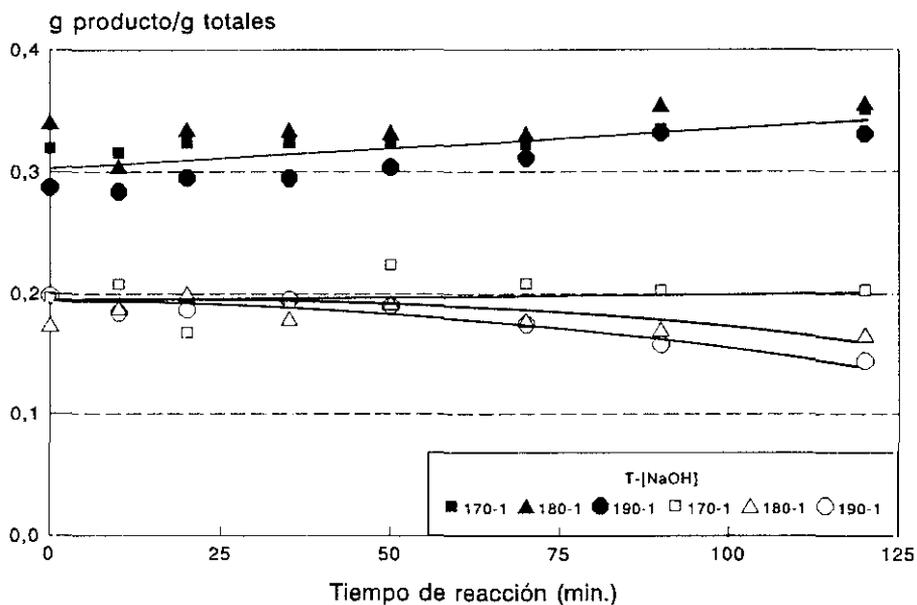


Figura 85b. Selectividad de los Derivados Guayacilo.
 P=15 atm. V (negro), AV (blanco)

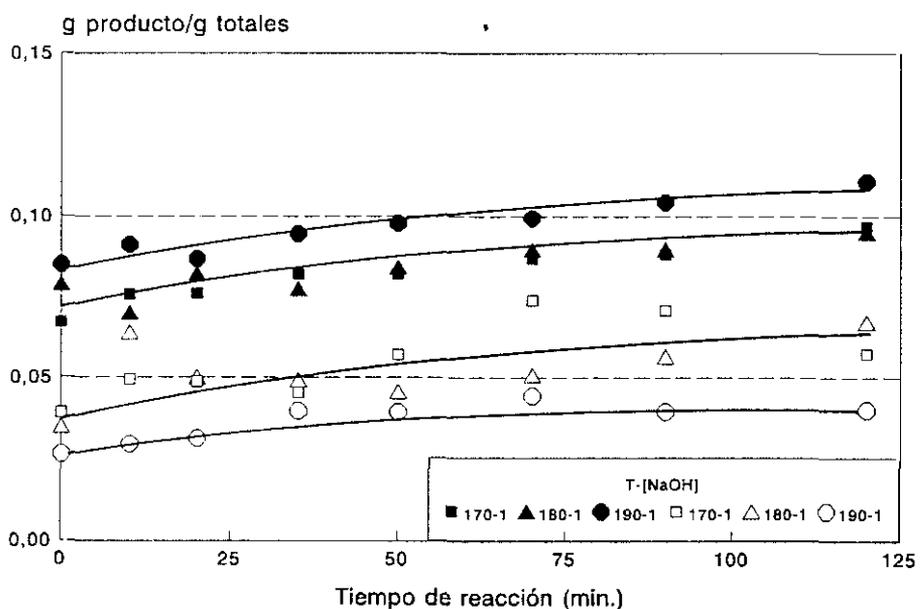


Tabla 54 a. Oxidación con oxígeno a 170 °C.

(Continúa en la Tabla 54 b)

Experimento: Ox-7; P = 10 atm., [NaOH] = 2N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,041	0,16	0,71	0,26	1,03	0,04	0,17	0,06	0,25
10	0,049	0,24	0,97	0,35	1,18	0,05	0,20	0,07	0,24
20	0,050	0,27	1,12	0,36	1,34	0,05	0,22	0,07	0,27
35	0,064	0,36	1,41	0,53	1,70	0,06	0,22	0,08	0,26
50	0,063	0,42	1,56	0,54	1,60	0,07	0,24	0,08	0,25
70	0,074	0,49	1,79	0,64	2,05	0,07	0,24	0,09	0,28
90	0,077	0,56	2,05	0,67	2,12	0,07	0,26	0,09	0,27
120	0,087	0,61	2,04	0,78	2,50	0,07	0,23	0,09	0,29
Experimento: Ox-8; P = 15 atm., [NaOH] = 2N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,039	0,24	0,92	0,32	1,03	0,06	0,23	0,08	0,26
10	0,037	0,27	1,13	0,28	0,86	0,07	0,30	0,07	0,23
20	0,042	0,33	1,29	0,33	0,99	0,08	0,31	0,08	0,24
35	0,054	0,37	1,46	0,44	1,50	0,07	0,27	0,08	0,27
50	0,047	0,40	1,53	0,41	1,12	0,08	0,32	0,09	0,24
70	0,056	0,56	1,71	0,51	1,42	0,10	0,30	0,09	0,25
90	0,060	0,61	1,78	0,59	1,54	0,10	0,29	0,10	0,25
120	0,067	0,65	1,75	0,63	1,91	0,10	0,26	0,09	0,28
Experimento: Ox-9; P = 10 atm., [NaOH] = 1N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,037	0,19	1,04	0,25	1,03	0,05	0,28	0,07	0,27
10	0,052	0,31	1,47	0,42	1,48	0,06	0,28	0,08	0,28
20	0,061	0,31	1,50	0,47	1,96	0,05	0,24	0,08	0,32
35	0,059	0,33	1,54	0,48	1,85	0,06	0,26	0,08	0,31
50	0,064	0,37	1,63	0,58	1,88	0,06	0,25	0,09	0,29
70	0,091	0,65	2,44	0,90	2,92	0,07	0,27	0,10	0,32
90	0,092	0,70	2,52	0,93	2,71	0,08	0,27	0,10	0,29
120	0,089	0,70	2,14	0,92	2,84	0,08	0,24	0,10	0,32

Tabla 54 b. Oxidación con oxígeno a 170 °C.

(Continuación de la Tabla 54 a)

Experimento: Ox-10; P= 15 atm., [NaOH]= 1N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,038	0,15	0,75	0,25	1,22	0,04	0,20	0,07	0,32
10	0,046	0,23	0,97	0,35	1,47	0,05	0,21	0,08	0,32
20	0,049	0,24	0,83	0,38	1,61	0,05	0,17	0,08	0,32
35	0,060	0,28	1,17	0,50	1,97	0,05	0,19	0,08	0,32
50	0,067	0,38	1,51	0,55	2,17	0,06	0,22	0,08	0,32
70	0,079	0,58	1,65	0,69	2,55	0,07	0,21	0,09	0,32
90	0,082	0,58	1,67	0,72	2,75	0,07	0,20	0,09	0,33
120	0,082	0,47	1,67	0,79	2,87	0,06	0,20	0,10	0,35
Experimento: Ox-13; P= 15 atm., [NaOH]= 0,5N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,044	0,21	1,18	0,25	1,36	0,05	0,26	0,06	0,30
10	0,051	0,25	1,10	0,38	1,61	0,05	0,22	0,07	0,32
20	0,053	0,29	1,20	0,38	1,73	0,05	0,22	0,07	0,32
35	0,064	0,29	1,45	0,56	2,11	0,05	0,23	0,09	0,33
50	0,070	0,39	1,64	0,60	2,27	0,05	0,23	0,08	0,32
70	0,074	0,44	1,71	0,64	2,46	0,06	0,23	0,09	0,33
90	0,081	0,51	1,76	0,72	2,68	0,06	0,22	0,09	0,33
120	0,067	0,50	1,55	0,73	2,12	0,07	0,23	0,11	0,32
Experimento: Ox-14; P= 10 atm., [NaOH]= 0,5N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,041	0,18	0,81	0,28	1,33	0,04	0,19	0,07	0,32
10	0,046	0,22	0,92	0,33	1,47	0,05	0,20	0,07	0,31
20	0,049	0,25	0,98	0,34	1,53	0,05	0,20	0,07	0,31
35	0,050	0,23	1,02	0,37	1,63	0,05	0,20	0,07	0,32
50	0,058	0,35	1,15	0,41	1,71	0,06	0,20	0,07	0,29
70	0,048	0,37	1,17	0,37	1,37	0,08	0,24	0,08	0,28
90	0,058	0,37	1,28	0,45	1,82	0,06	0,22	0,08	0,31
120	0,058	0,35	1,29	0,49	1,85	0,06	0,22	0,08	0,32

Tabla 55 a. Oxidación con oxígeno a 180 °C.

(Continúa en la Tabla 55 b)

Experimento: Ox-1; P= 12 atm., [NaOH]= 2N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,121	1,10	2,43	1,37	3,98	0,09	0,20	0,11	0,33
10	0,093	1,15	1,39	1,25	3,09	0,12	0,15	0,13	0,33
20	0,102	1,11	1,83	1,34	3,55	0,11	0,18	0,13	0,35
35	0,062	1,11	0,22	1,24	2,45	0,18	0,04	0,20	0,39
50	0,045	0,74	0,00	1,25	1,43	0,16	0,00	0,27	0,31
70	0,029	0,41	0,00	1,10	0,75	0,14	0,00	0,38	0,26
90	0,019	0,42	0,00	0,86	0,16	0,22	0,00	0,45	0,08
120	0,010	0,34	0,00	0,44	0,01	0,34	0,00	0,44	0,01
Experimento: Ox-2; P= 15 atm., [NaOH]= 2N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,063	0,70	0,03	1,53	3,13	0,11	0,00	0,24	0,49
10	0,029	0,39	0,00	1,24	0,74	0,13	0,00	0,42	0,25
20	0,015	0,31	0,00	0,85	0,10	0,20	0,00	0,54	0,06
35	0,011	0,34	0,00	0,44	0,00	0,30	0,00	0,39	0,00
50	0,006	0,29	0,00	0,21	0,00	0,45	0,00	0,33	0,00
70	0,005	0,25	0,00	0,03	0,00	0,47	0,00	0,06	0,00
90	0,002	0,20	0,00	0,00	0,00	0,73	0,00	0,00	0,00
120	0,002	0,17	0,00	0,00	0,00	0,82	0,00	0,00	0,00
Experimento: Ox-3; P= 12 atm., [NaOH]= 1N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,050	0,25	0,91	0,36	1,68	0,05	0,18	0,07	0,33
10	0,058	0,30	1,11	0,43	1,92	0,05	0,19	0,07	0,33
20	0,061	0,31	1,11	0,43	2,03	0,05	0,18	0,07	0,33
35	0,070	0,48	1,38	0,62	2,22	0,07	0,20	0,09	0,32
50	0,072	0,42	1,27	0,62	2,43	0,06	0,18	0,09	0,34
70	0,074	0,43	1,34	0,64	2,53	0,06	0,18	0,09	0,34
90	0,080	0,48	1,41	0,74	2,82	0,06	0,17	0,09	0,35
120	0,085	0,54	1,46	0,76	3,07	0,06	0,17	0,09	0,36
Experimento: Ox-4; P= 15 atm., [NaOH]= 1N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,052	0,18	0,91	0,41	1,77	0,04	0,17	0,08	0,34
10	0,058	0,37	1,10	0,41	1,78	0,06	0,19	0,07	0,30
20	0,068	0,34	1,37	0,56	2,30	0,05	0,20	0,08	0,33
35	0,079	0,39	1,43	0,62	2,67	0,05	0,18	0,08	0,33
50	0,082	0,38	1,59	0,69	2,74	0,05	0,19	0,08	0,33
70	0,088	0,45	1,57	0,79	2,92	0,05	0,18	0,09	0,33
90	0,085	0,48	1,45	0,76	3,02	0,06	0,17	0,09	0,35
120	0,092	0,62	1,54	0,88	3,30	0,07	0,17	0,10	0,36

Tabla 55 b. Oxidación con oxígeno a 180 °C.

(Continuación de la Tabla 55 a)

Experimento: Ox-11; P= 15 atm., [NaOH]= 0.5N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,044	0,14	0,81	0,30	1,48	0,03	0,18	0,07	0,33
10	0,050	0,19	0,93	0,37	1,69	0,04	0,19	0,07	0,34
20	0,057	0,24	1,05	0,46	1,93	0,04	0,18	0,08	0,34
35	0,063	0,33	1,16	0,53	2,22	0,05	0,18	0,08	0,35
50	0,068	0,42	1,26	0,54	2,38	0,06	0,18	0,08	0,34
70	0,073	0,46	1,37	0,67	2,58	0,06	0,19	0,09	0,35
90	0,074	0,43	1,32	0,68	2,71	0,06	0,18	0,09	0,36
120	0,066	0,49	1,09	0,71	2,33	0,07	0,17	0,11	0,35
Experimento: Ox-12; P= 12 atm., [NaOH]= 0.5N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,043	0,24	0,78	0,30	1,48	0,05	0,18	0,07	0,34
10	0,050	0,32	0,91	0,35	1,75	0,06	0,18	0,07	0,34
20	0,055	0,33	0,98	0,41	1,85	0,06	0,18	0,07	0,33
35	0,060	0,35	1,11	0,48	2,11	0,06	0,18	0,08	0,35
50	0,065	0,40	1,16	0,55	2,28	0,06	0,18	0,08	0,35
70	0,067	0,38	1,25	0,57	2,43	0,06	0,18	0,08	0,36
90	0,069	0,38	1,21	0,61	2,55	0,06	0,17	0,09	0,37
120	0,073	0,50	1,27	0,69	2,58	0,07	0,17	0,09	0,35
Experimento: Ox-5; P= 12 atm., pH= 11.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,023	0,17	0,41	0,17	0,67	0,07	0,17	0,07	0,29
10	0,023	0,11	0,40	0,14	0,72	0,05	0,17	0,06	0,31
20	0,019	0,15	0,49	0,09	0,41	0,08	0,26	0,05	0,21
35	0,023	0,21	0,61	0,11	0,42	0,09	0,26	0,05	0,18
50	0,026	0,17	0,59	0,13	0,53	0,06	0,22	0,05	0,20
70	0,021	0,07	0,40	0,10	0,42	0,03	0,19	0,05	0,20
90	0,018	0,05	0,31	0,09	0,34	0,03	0,17	0,05	0,19
120	0,015	0,04	0,27	0,08	0,29	0,02	0,18	0,05	0,19
Experimento: Ox-6; P= 15 atm., pH= 11.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,036	0,15	0,60	0,22	1,17	0,04	0,17	0,06	0,32
10	0,034	0,11	0,55	0,21	1,13	0,03	0,16	0,06	0,33
20	0,031	0,09	0,47	0,21	1,03	0,03	0,15	0,07	0,33
35	0,035	0,08	0,49	0,23	1,09	0,02	0,14	0,06	0,31
50	0,033	0,08	0,46	0,21	1,01	0,02	0,14	0,06	0,30
70	0,035	0,09	0,46	0,22	0,99	0,02	0,13	0,06	0,28
90	0,033	0,08	0,47	0,18	0,83	0,03	0,14	0,05	0,25
120	0,031	0,09	0,41	0,17	0,76	0,03	0,13	0,05	0,24

Tabla 56. Oxidación con oxígeno a 190 °C.

Experimento: Ox-17; P= 15 atm., [NaOH]= 2N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,058	0,28	1,21	0,41	1,57	0,05	0,21	0,07	0,27
10	0,070	0,39	1,46	0,55	2,10	0,06	0,21	0,08	0,30
20	0,075	0,43	1,54	0,62	2,31	0,06	0,20	0,08	0,31
35	0,076	0,41	1,59	0,66	2,42	0,05	0,21	0,09	0,32
50	0,082	0,46	1,72	0,76	2,61	0,06	0,21	0,09	0,32
70	0,087	0,48	1,79	0,80	2,94	0,05	0,20	0,09	0,33
90	0,094	0,48	1,71	0,93	3,17	0,05	0,18	0,10	0,34
120	0,087	0,49	1,42	0,94	3,07	0,06	0,16	0,11	0,35
Experimento: Ox-18; P= 13 atm., [NaOH]= 2N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,068	0,30	1,41	0,54	2,07	0,04	0,21	0,08	0,30
10	0,077	0,34	1,60	0,60	2,40	0,04	0,21	0,08	0,31
20	0,069	0,37	1,59	0,56	1,88	0,05	0,23	0,08	0,27
35	0,083	0,44	1,76	0,70	2,46	0,05	0,21	0,08	0,30
50	0,091	0,47	1,83	0,80	2,72	0,05	0,20	0,09	0,30
70	0,095	0,54	1,92	0,86	2,98	0,06	0,20	0,09	0,31
90	0,102	0,56	1,94	0,91	3,17	0,05	0,19	0,09	0,31
120	0,108	0,67	1,97	1,05	3,43	0,06	0,18	0,10	0,32
Experimento: Ox-15; P= 15 atm., [NaOH]= 1N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,045	0,12	0,90	0,38	1,30	0,03	0,20	0,08	0,29
10	0,058	0,17	1,07	0,53	1,65	0,03	0,18	0,09	0,28
20	0,060	0,19	1,12	0,52	1,78	0,03	0,19	0,09	0,30
35	0,053	0,21	1,04	0,50	1,57	0,04	0,20	0,09	0,30
50	0,073	0,29	1,40	0,72	2,23	0,04	0,19	0,10	0,30
70	0,079	0,36	1,40	0,79	2,49	0,04	0,17	0,10	0,31
90	0,083	0,33	1,32	0,88	2,78	0,04	0,16	0,10	0,33
120	0,078	0,32	1,13	0,87	2,59	0,04	0,14	0,11	0,33
Experimento: Ox-16; P= 15 atm., [NaOH]= 0,5N.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,041	0,11	0,83	0,33	1,26	0,03	0,20	0,08	0,30
10	0,047	0,15	0,83	0,41	1,27	0,03	0,17	0,09	0,27
20	0,044	0,16	0,96	0,41	1,31	0,04	0,22	0,09	0,30
35	0,058	0,22	1,15	0,55	1,92	0,04	0,20	0,09	0,33
50	0,060	0,21	1,08	0,59	2,06	0,03	0,18	0,10	0,34
70	0,065	0,22	1,02	0,64	2,32	0,03	0,16	0,10	0,35
90	0,065	0,22	0,99	0,67	2,25	0,03	0,15	0,10	0,34
120	0,060	0,24	0,82	0,69	2,15	0,04	0,13	0,11	0,35

3.4.4.- Oxidación con oxígeno y catalizadores

Catálisis heterogénea

En un intento de mejorar los resultados obtenidos en la oxidación con oxígeno, se ha recurrido al empleo de productos que poseen un conocido efecto catalítico. La primera serie de experimentos (del Ox-19 al Ox-31), realizada empleando sales de cobre y de cobalto, no presenta, en ningún caso, mejoras sustanciales con respecto a la oxidación no catalítica, a pesar de que en estos experimentos la reacción se ha mantenido 30 minutos más que en las oxidaciones sin catalizador. En las Tablas 57 y 58 se recogen los resultados de conversión, rendimientos y selectividades de esta serie de experimentos, como puede verse en ellas, los mejores rendimientos en aldehídos se obtuvieron en los experimentos Ox-19 y Ox-22, que utilizan en ambos casos sulfato de cobre como catalizador. En iguales condiciones, los resultados que se alcanzan utilizando cobalto son siempre menores, especialmente en el caso de S.

Otro resultado interesante es el conseguido cuando se emplea aire en lugar de oxígeno; en este caso, y trabajando a una presión elevada, se alcanzan rendimientos que se equiparan a los conseguidos con oxígeno y hace suponer que, en caso necesario, se pueda trabajar con aire empleando presiones parciales lo suficientemente elevadas.

La segunda serie de oxidaciones catalizadas probó el efecto de dos catalizadores comerciales constituídos por paladio soportado sobre alúmina. La Tabla 59 muestra los resultados de estos experimentos que, en ambos casos, fueron bastante pobres, con rendimientos que en ningún caso alcanzaron el 3% en S.

La comparación de los resultados de las oxidaciones catalizadas con los conseguidos en condiciones no catalíticas se ha establecido entre la conversión de la reacción, los rendimientos en los productos y la selectividad de los mismos. La Figura 86 muestra, para unas condiciones fijas ($P=15$ atm., $T=180^{\circ}\text{C}$ y $[\text{NaOH}]=1\text{M}$) la evolución de la conversión con el tiempo para los distintos catalizadores, la cruz muestra la conversión que se consigue sin el empleo de catalizador. Se observa en primer lugar que con ninguno de los catalizadores se consiguen conversiones superiores a la que se obtiene sin catalizador. Además, el empleo de sales de Co y de los catalizadores comerciales ha mostrado conversiones sensiblemente inferiores a las de la reacción no catalítica. Este último resultado descarta la no intervención del catalizador en la reacción (que, como en el empleo de sales de cobre, daría conversiones parecidas a la reacción no catalítica) y plantea la posibilidad de que estos catalizadores intervengan en la oxidación de manera diferente a la que se desea, llevando la oxidación hasta productos muy distintos a los compuestos fenólicos (por ejemplo: compuestos oxigenados de bajo peso molecular). Si estos productos son más solubles en medio ácido acuoso que en clorofomo, quedarían sin extraer en el proceso que se sigue para el análisis de los productos de reacción (ver apartado 3.2.2.), con lo cual, la conversión que se ha medido solo consideraría parte de las reacciones químicas que tienen lugar y su valor sería inferior a la conversión real, como se observa en la Figura 86.

La comparación de los rendimientos se muestra en la Figura 87, los conseguidos sin catalizador y los obtenidos añadiendo sulfato de cobre proporcionan siempre los rendimientos más elevados, con muy escasa diferencia entre ambos sistemas para los cuatro productos. Los rendimientos correspondientes a la adición de sales de cobalto y al catalizador comercial son claramente inferiores, lo que hace pensar, como se ha mencionado en el párrafo anterior, que estas sustancias desvían la oxidación de lignina hacia otros productos no detectados en el análisis.

La selectividad de las oxidaciones catalíticas se muestra en la Figura 89. En términos generales, S_s toma valores muy semejantes (de 0,3 a 0,4) tanto en la oxidación no catalítica como con los catalizadores. Sin embargo, para el resto de los productos, la selectividad que se consigue en la oxidación no catalítica está por debajo del resto de los casos, debido sin duda al elevado rendimiento en S que se logra sin catalizador (superior a 3,5 %) y que hace disminuir la selectividad en el resto de componentes. De nuevo se observa que el empleo de sulfato de cobre proporciona los resultados más parecidos a la oxidación sin catalizador.

Catálisis homogénea

En este capítulo, la catálisis homogénea hace referencia a aquellos experimentos en los que la lignina y el catalizador se encuentran en la misma fase (líquida), mientras que el oxidante permanece, en todos los casos (tanto en oxidaciones catalíticas como no catalíticas), en una fase distinta (gas) por lo que está obligado a disolverse en la fase líquida para que la reacción tenga lugar.

Dos de estos experimentos se han realizado empleando como medio de reacción una mezcla de etilenglicol y NaOH 1N en proporción volumétrica 1/5, y utilizando sulfato de cobre como catalizador (soluble en el medio). Una elección más sencilla es tener el catalizador en una forma soluble en el medio alcalino en que se desarrolla la reacción, los experimentos Ox-45 a Ox-50 se han realizado empleando una sal de cobalto soluble en disolución alcalina.

La Tabla 60 muestra los resultados de los experimentos en los que la lignina y la sal de cobre se han disuelto en una mezcla etilenglicol-disolución de hidróxido sódico. Las cantidades de producto obtenidas suponen siempre valores reducidos, de forma que para el aldehído sirínigico apenas supera el 3 % de la lignina

introducida, rendimiento que es posible lograr en el sistema oxígeno-disolución de NaOH.

La Tabla 61 recoge los resultados de la experimentación realizada empleando como catalizador de la oxidación la sal soluble de cobalto. Comparando los rendimientos al final de cada ensayo, se observa que aumentan a medida que se eleva la temperatura de reacción (desde 1,6 % en S a 150 °C hasta 2,2 % en S a 180 °C), aunque destaca nuevamente el bajo nivel de rendimientos que se ha logrado, inferior incluso a los correspondientes a oxidaciones sin catalizador. Esto plantea nuevamente la posibilidad de que la presencia de estos catalizadores altere la oxidación de la lignina y se obtengan productos de reacción diferentes de los compuestos fenólicos esperados inicialmente.

Las Figuras 86 a 88 muestran respectivamente los resultados de la conversión, los rendimientos y las selectividades obtenidos con estos dos sistemas y las compara con los obtenidos con catalizadores anteriores (en fase sólida).

La conversión de la reacción (Figura 86) muestra valores inferiores a los de la oxidación no catalítica. Si bien este resultado puede ser admisible en la oxidación en el medio etilenglicol-disolución de NaOH, en el caso de la oxidación con sales solubles de cobalto (con resultados muy semejantes a los obtenidos con sales insolubles), el descenso de la conversión solo es explicable si suponemos que una parte importante de los productos de reacción no se han detectado con el método de análisis. Esto hace pensar en la hipótesis de que la lignina se degrade hasta formar productos en los que se pierda el anillo aromático, difíciles de extraer o de detectar junto a los compuesto fenólicos de interés.

La Figura 87 muestra los rendimientos de estos experimentos, que, como hecho más destacable, muestran rendimientos muy reducidos, inferiores en gran

medida a los que se consiguen en ausencia de los catalizadores e inferiores incluso a los conseguidos en la catálisis heterogénea.

De nuevo, la selectividad de los productos (Figura 88) no presenta ningún dato destacable que añadir a lo anterior, con valores de la selectividad cercanos a los del resto de oxidaciones con oxígeno. En líneas generales, y tanto para la catálisis homogénea como para la heterogénea, se observa que los valores de las selectividades se encuentran próximos a los encontrados para el sistema oxígeno-álcali ($S_S = 0,3-0,4$; $S_{AS} = 0,20$; $S_V = 0,10-0,15$ y $S_{AV} = 0,05-0,10$). Tan solo en la catálisis homogénea con sales de cobalto se apreciaron valores de S_S ligeramente más altos (cercanos a 0,5), mientras que las selectividades de los dos ácidos descienden ligeramente.

Figura 86. Conversión de la Lignina.
 $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{NaOH}] = 1\text{N}$. $P = 15\text{ atm}$.

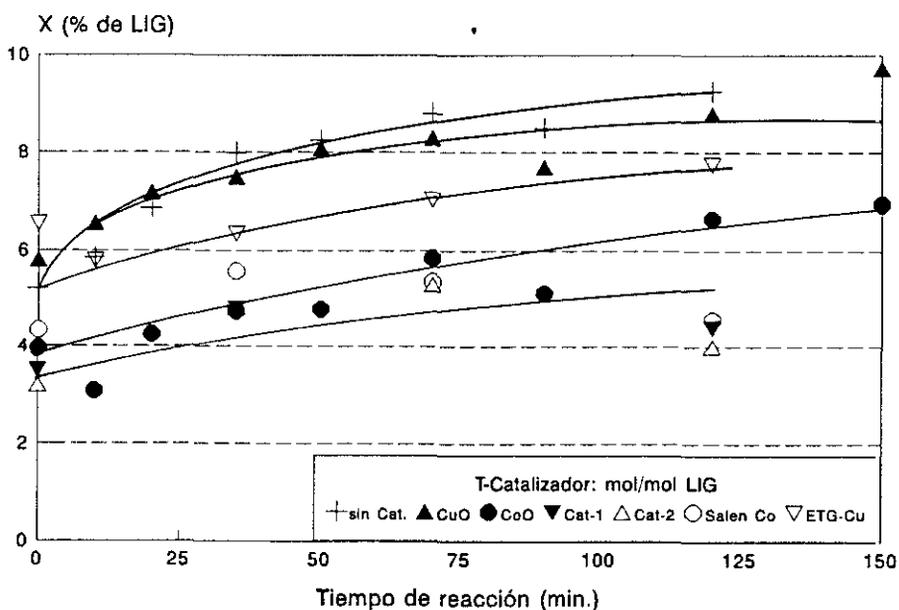


Figura 87a. Rendimiento en S.
 T=180 °C. [NaOH]= 1N. P= 15 atm.

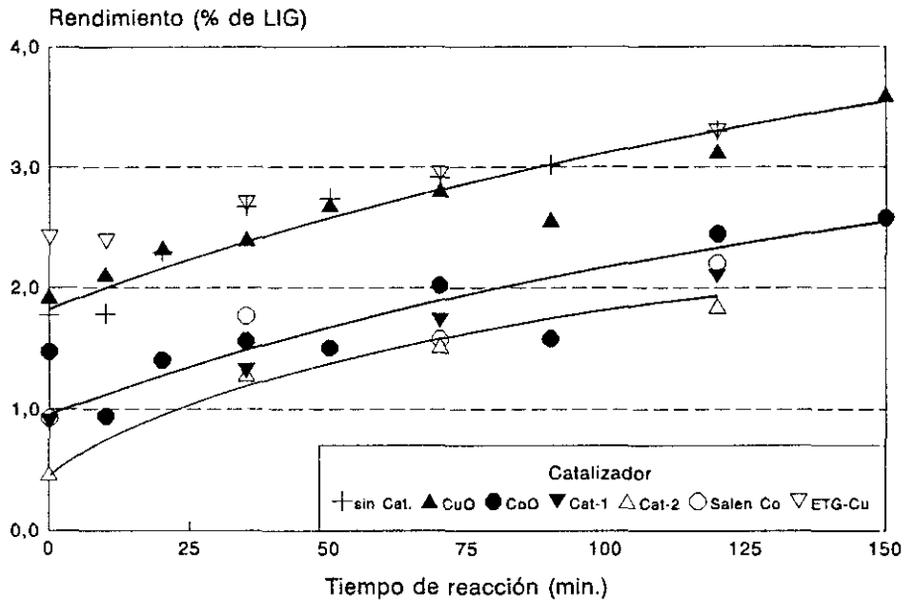


Figura 87b. Rendimiento en V.
 T=180 °C. [NaOH]= 1N. P= 15 atm.

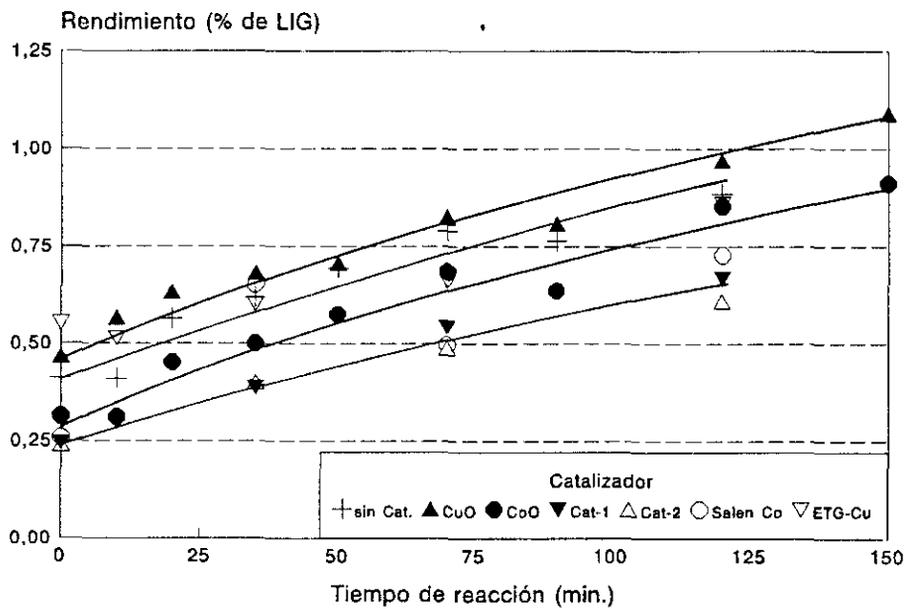


Figura 87c. Rendimiento en AS.
 T=180 °C. [NaOH]= 1N. P= 15 atm.

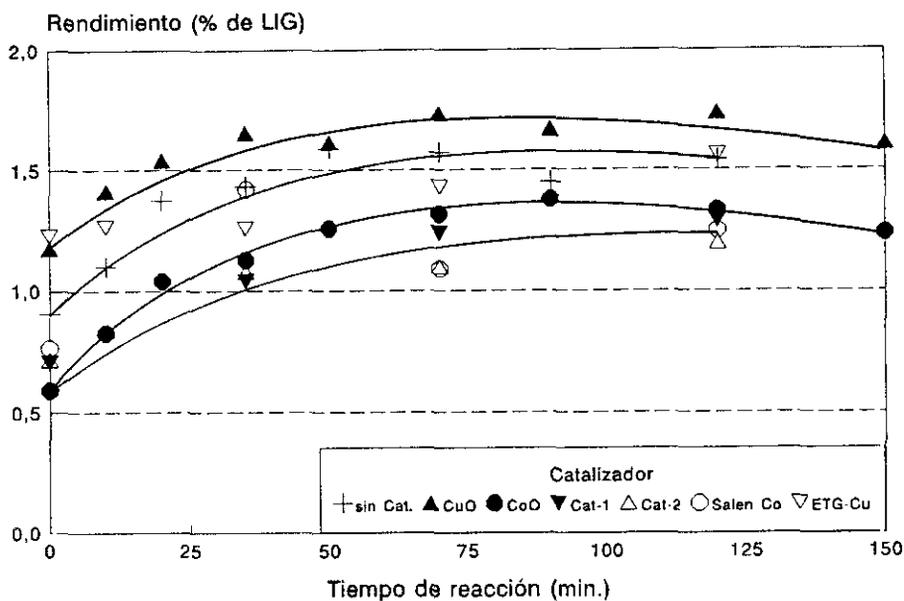


Figura 87d. Rendimiento en AV.
 T=180 °C. [NaOH]= 1N. P= 15 atm.

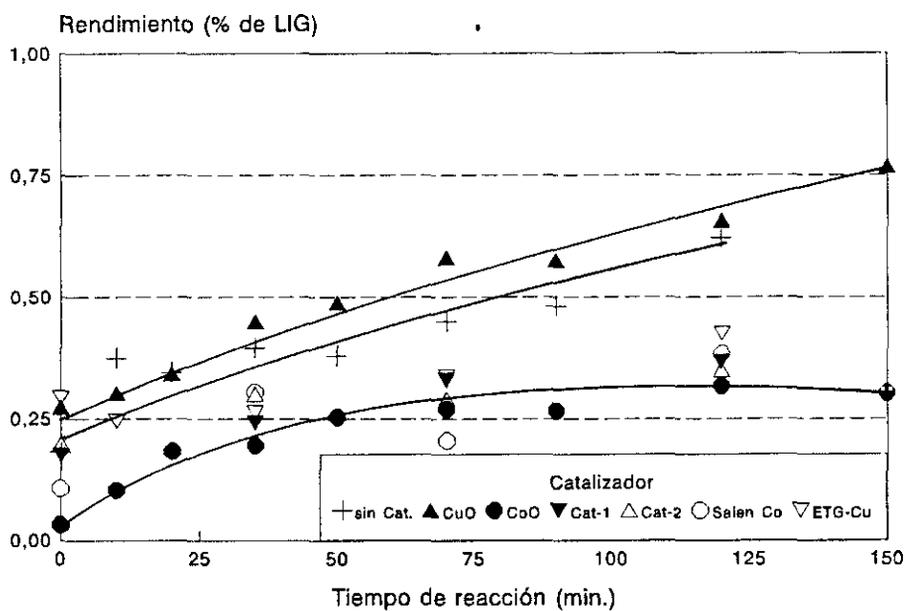


Figura 88a. Selectividad del Aldehído Siríngico.
 T=180 °C. [NaOH]= 1N. P= 15 atm.

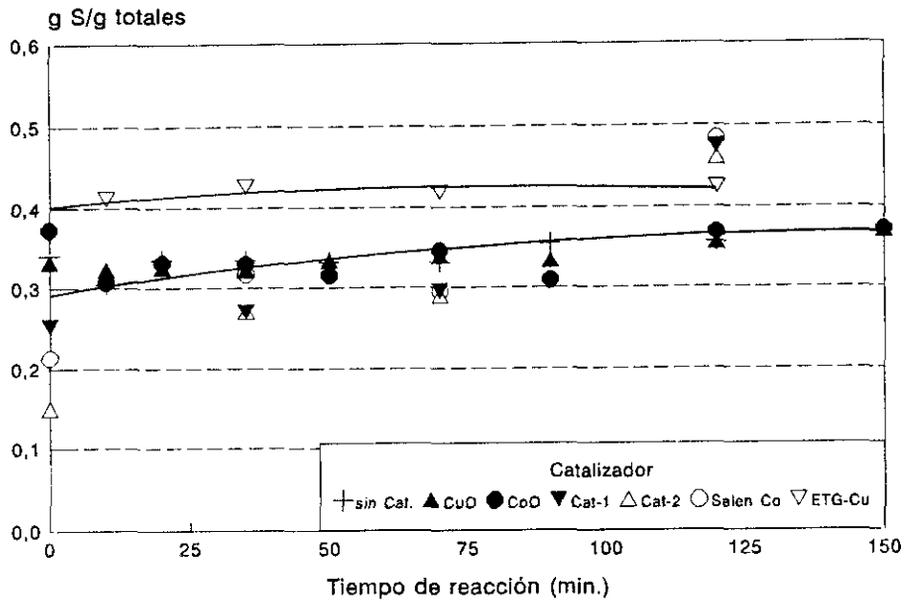


Figura 88b. Selectividad de la Vainillina.
 T=180 °C. [NaOH]= 1N. P= 15 atm.

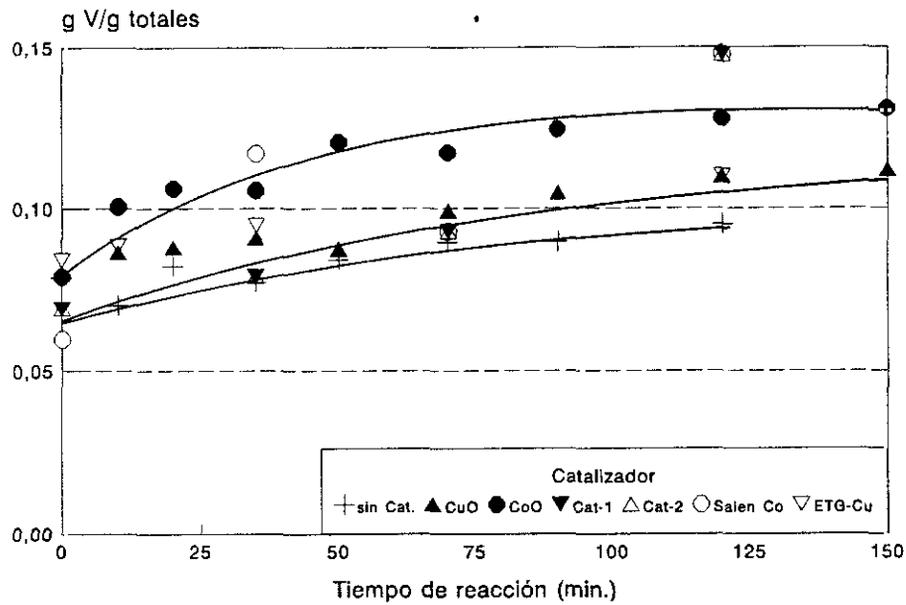


Figura 88c. Selectividad del Acido Siríngico.

T=180 °C. [NaOH]= 1N. P= 15 atm.

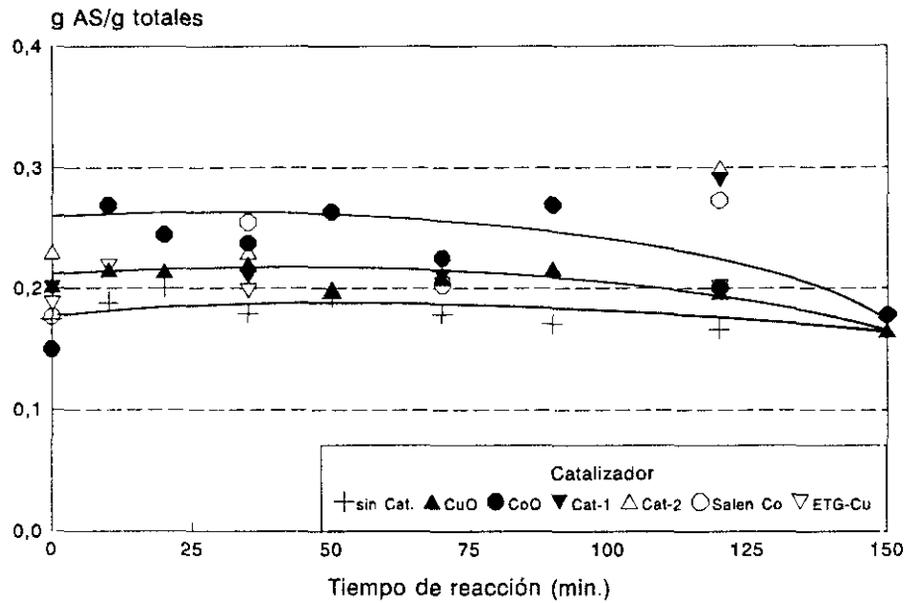


Figura 88d. Selectividad del Acido Vainillínico

T=180 °C. [NaOH]= 1N. P= 15 atm.

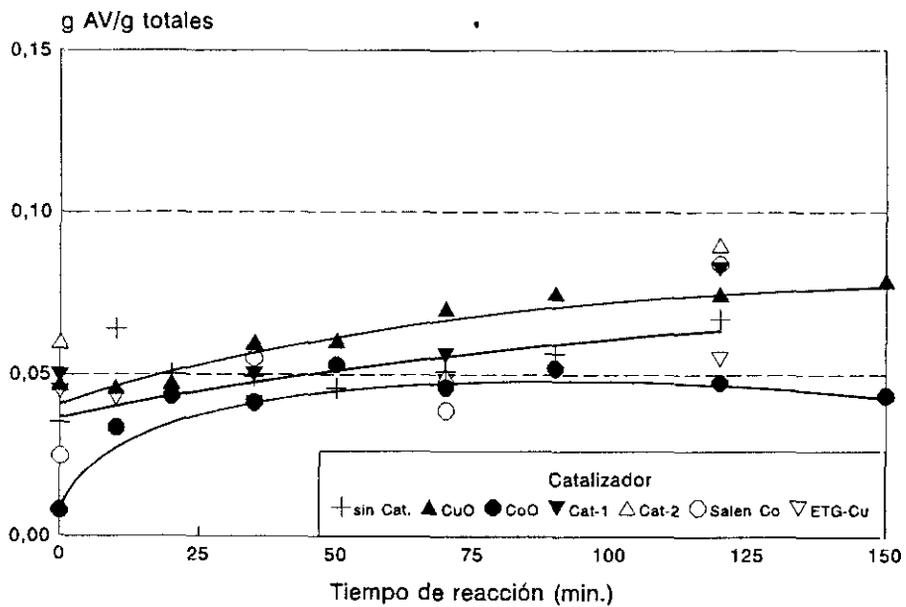


Tabla 57 a. Oxidación con oxígeno catalizada por CuO.
(Continúa en la Tabla 57 b)

Experimento: Ox-21; T = 170 °C, P = 10 atm., [NaOH] = 2N, CuO = 0,422 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,043	0,17	0,97	0,35	1,43	0,04	0,22	0,08	0,33
10	0,057	0,21	1,27	0,46	1,90	0,04	0,22	0,08	0,33
20	0,057	0,24	1,44	0,55	2,06	0,04	0,25	0,10	0,36
35	0,066	0,34	1,47	0,58	2,15	0,05	0,22	0,09	0,32
50	0,071	0,42	1,62	0,63	2,29	0,06	0,23	0,09	0,32
70	0,080	0,51	1,77	0,73	2,73	0,06	0,22	0,09	0,34
90	0,082	0,49	1,79	0,81	2,86	0,06	0,22	0,10	0,35
120	0,081	0,64	2,04	0,90	2,64	0,08	0,25	0,11	0,32
150	0,092	0,75	2,12	1,02	3,11	0,08	0,23	0,11	0,34
Experimento: Ox-29; T = 170 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, CuO = 0,628 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,044	0,14	1,03	0,40	1,54	0,03	0,23	0,09	0,35
10	0,041	0,15	1,07	0,38	1,54	0,04	0,26	0,09	0,37
20	0,053	0,17	1,21	0,47	1,85	0,03	0,23	0,09	0,35
35	0,056	0,31	1,40	0,56	1,85	0,05	0,25	0,10	0,33
50	0,053	0,27	1,54	0,55	1,63	0,05	0,29	0,10	0,31
70	0,052	0,32	1,51	0,61	1,64	0,06	0,29	0,12	0,32
90	0,078	0,34	1,66	0,77	2,77	0,04	0,21	0,10	0,36
120	0,064	0,41	1,54	0,80	2,23	0,06	0,24	0,12	0,35
150	0,077	0,55	1,67	0,91	2,69	0,07	0,22	0,12	0,35
Experimento: Ox-30; T = 170 °C, P = 16 atm., [NaOH] = 1N, CuO = 0,628 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,050	0,10	0,64	0,63	2,05	0,02	0,12	0,12	0,40
10	0,032	0,07	0,61	0,45	1,22	0,02	0,19	0,14	0,38
20	0,056	0,22	1,26	0,54	1,86	0,04	0,22	0,10	0,33
35	0,052	0,20	1,43	0,57	1,72	0,04	0,27	0,11	0,33
50	0,050	0,20	1,29	0,48	1,55	0,04	0,26	0,10	0,31
70	0,040	0,18	1,26	0,45	1,36	0,04	0,31	0,11	0,33
90	0,054	0,21	1,37	0,54	1,67	0,04	0,25	0,10	0,30
120	0,054	0,24	1,47	0,60	1,73	0,04	0,27	0,11	0,32
150	0,057	0,23	1,32	0,66	1,88	0,04	0,23	0,11	0,33

Tabla 57 b. Oxidación con oxígeno y CuO.

(Continuación de la Tabla 57 a)

Experimento: Ox-22; T = 180 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, CuO = 0,424 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,058	0,27	1,18	0,47	1,93	0,05	0,20	0,08	0,33
10	0,065	0,30	1,41	0,57	2,11	0,05	0,22	0,09	0,32
20	0,071	0,34	1,54	0,63	2,34	0,05	0,21	0,09	0,33
35	0,075	0,45	1,65	0,68	2,41	0,06	0,22	0,09	0,32
50	0,080	0,49	1,61	0,71	2,69	0,06	0,20	0,09	0,33
70	0,083	0,58	1,73	0,82	2,81	0,07	0,21	0,10	0,34
90	0,077	0,58	1,67	0,81	2,57	0,07	0,22	0,10	0,33
120	0,088	0,66	1,73	0,97	3,13	0,07	0,20	0,11	0,36
150	0,097	0,77	1,61	1,09	3,60	0,08	0,16	0,11	0,37
Experimento: Ox-31; T = 180 °C, P = 19 atm., [NaOH] = 1N, CuO = 0,628 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,049	0,14	1,06	0,44	1,62	0,03	0,21	0,09	0,32
10	0,049	0,16	1,13	0,45	1,62	0,03	0,23	0,09	0,33
20	0,050	0,19	1,23	0,53	1,66	0,04	0,24	0,10	0,33
35	0,057	0,20	1,30	0,57	1,92	0,04	0,22	0,10	0,33
50	0,058	0,22	1,25	0,63	1,96	0,04	0,22	0,11	0,34
70	0,067	0,25	1,28	0,70	2,52	0,04	0,19	0,10	0,37
90	0,064	0,26	1,29	0,73	2,28	0,04	0,20	0,11	0,36
120	0,069	0,24	1,34	0,80	2,56	0,04	0,19	0,11	0,37
150	0,069	0,26	1,24	0,83	2,61	0,04	0,18	0,12	0,37
Experimento: Ox-28; T = 190 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, CuO = 0,628 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,061	0,26	1,20	0,58	2,28	0,04	0,19	0,09	0,37
10	0,050	0,18	1,11	0,49	1,75	0,03	0,22	0,10	0,35
20	0,055	0,24	1,34	0,57	1,82	0,04	0,24	0,10	0,33
35	0,055	0,21	1,26	0,60	1,80	0,04	0,23	0,11	0,32
50	0,068	0,26	1,32	0,75	2,38	0,04	0,19	0,11	0,35
70	0,066	0,35	1,26	0,79	2,36	0,05	0,19	0,12	0,36
90	0,070	0,32	1,33	0,85	2,46	0,04	0,19	0,12	0,35
120	0,065	0,26	1,12	0,84	2,42	0,04	0,17	0,13	0,37
150	0,065	0,31	1,10	0,94	2,39	0,05	0,17	0,14	0,36
Experimento: Ox-19; T = 190 °C, P = 13 atm., [NaOH] = 2N, CuO = 0,161 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,064	0,31	1,28	0,50	2,03	0,05	0,20	0,08	0,32
10	0,065	0,30	1,32	0,53	2,09	0,05	0,20	0,08	0,32
20	0,071	0,32	1,45	0,56	2,20	0,04	0,20	0,08	0,31
35	0,074	0,35	1,50	0,65	2,44	0,05	0,20	0,09	0,33
50	0,078	0,39	1,48	0,69	2,59	0,05	0,19	0,09	0,33
70	0,083	0,44	1,59	0,73	2,74	0,05	0,19	0,09	0,33
90	0,089	0,51	1,66	0,85	2,98	0,06	0,19	0,10	0,33
120	0,092	0,54	1,65	0,94	3,20	0,06	0,18	0,10	0,35
150	0,097	0,56	1,66	1,04	3,47	0,06	0,17	0,11	0,35

Tabla 58 a. Oxidación con oxígeno catalizada por CoO.

(Continúa en la Tabla 58 b)

Experimento: Ox-20; T = 170 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, CoO = 0,422 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,040	0,11	0,82	0,30	1,36	0,03	0,20	0,07	0,34
10	0,049	0,14	0,98	0,39	1,69	0,03	0,20	0,08	0,34
20	0,051	0,19	1,04	0,42	1,76	0,04	0,20	0,08	0,34
50		0,24	1,27	0,56	2,17				
70	0,062	0,41	1,48	0,65	2,47	0,04	0,20	0,09	0,35
90	0,072	0,43	1,44	0,69	2,56	0,06	0,21	0,09	0,34
120	0,072	0,49	1,54	0,78	2,52	0,06	0,20	0,09	0,35
150	0,073	0,57	1,55	0,91	3,22	0,07	0,21	0,11	0,34
Experimento: Ox-26; T = 170 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, CoO = 0,627 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,038	0,11	0,77	0,32	1,36	0,03	0,20	0,08	0,35
10	0,045	0,12	0,92	0,37	1,61	0,03	0,20	0,08	0,36
20	0,049	0,22	1,18	0,52	1,84	0,04	0,24	0,10	0,37
35	0,054	0,19	1,09	0,56	1,96	0,03	0,20	0,10	0,36
50	0,067	0,40	1,45	0,71	2,38	0,06	0,22	0,11	0,35
70	0,062	0,31	1,29	0,61	2,28	0,05	0,21	0,10	0,36
90	0,059	0,25	1,31	0,65	2,22	0,04	0,22	0,11	0,37
120	0,055	0,21	1,18	0,71	2,12	0,04	0,21	0,13	0,38
150	0,066	0,43	1,46	0,81	2,44	0,06	0,22	0,12	0,36
Experimento: Ox-23; T = 180 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, CoO = 0,421 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,039	0,00	0,59	0,31	1,48	0,01	0,15	0,08	0,37
10	0,030	0,10	0,83	0,31	0,95	0,03	0,27	0,10	0,31
20	0,042	0,18	1,04	0,45	1,41	0,04	0,24	0,11	0,33
35	0,047	0,20	1,13	0,50	1,56	0,04	0,24	0,11	0,33
50	0,047	0,25	1,26	0,58	1,51	0,05	0,26	0,12	0,32
70	0,058	0,27	1,32	0,69	2,02	0,05	0,23	0,12	0,35
90	0,051	0,27	1,38	0,64	1,58	0,05	0,27	0,12	0,31
120	0,066	0,32	1,33	0,85	2,45	0,05	0,20	0,13	0,37
150	0,069	0,30	1,24	0,91	2,58	0,04	0,18	0,13	0,37

Tabla 58 b. Oxidación con oxígeno catalizada por CoO.

(Continuación de la Tabla 58 a)

Experimento: Ox-25; T = 180 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, CoO = 0,626 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,044	0,18	0,97	0,34	1,38	0,04	0,22	0,08	0,31
10	0,043	0,19	1,00	0,35	1,31	0,04	0,23	0,08	0,30
20	0,047	0,20	1,06	0,42	1,49	0,04	0,23	0,09	0,32
35	0,048	0,32	1,30	0,52	1,57	0,06	0,27	0,11	0,32
50	0,060	0,35	1,35	0,59	1,91	0,06	0,22	0,10	0,32
70	0,050	0,38	1,34	0,62	1,65	0,07	0,26	0,12	0,33
90	0,065	0,44	1,36	0,74	2,28	0,07	0,21	0,11	0,35
120	0,060	0,67	1,38	0,73	1,94	0,11	0,23	0,12	0,32
150	0,071	0,50	1,28	0,76	2,60	0,07	0,18	0,11	0,36
Experimento: Ox-24; T = 190 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, CoO = 0,422 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,045	0,15	0,93	0,38	1,50	0,03	0,20	0,08	0,33
10	0,037	0,10	0,82	0,37	1,23	0,03	0,22	0,10	0,33
20	0,056	0,28	1,15	0,55	1,84	0,05	0,20	0,10	0,33
35	0,042	0,15	0,91	0,49	1,43	0,04	0,22	0,12	0,34
50	0,068	0,45	1,35	0,72	2,27	0,07	0,20	0,11	0,33
70	0,052	0,15	1,00	0,63	1,92	0,03	0,19	0,12	0,37
90	0,066	0,48	1,07	0,79	2,41	0,07	0,16	0,12	0,36
120	0,060	0,27	1,04	0,82	2,05	0,04	0,17	0,14	0,34
150	0,081	0,64	0,90	1,04	3,19	0,08	0,11	0,13	0,39
Experimento: Ox-27; T = 190 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, CoO = 0,627 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,036	0,08	0,69	0,29	1,33	0,02	0,19	0,08	0,36
10	0,046	0,11	0,83	0,39	1,71	0,02	0,18	0,09	0,37
20	0,048	0,13	0,87	0,44	1,76	0,03	0,18	0,09	0,36
35	0,051	0,14	0,83	0,49	2,00	0,03	0,16	0,10	0,39
50	0,054	0,14	0,88	0,56	2,06	0,03	0,16	0,10	0,38
70	0,059	0,12	0,81	0,64	2,44	0,02	0,14	0,11	0,41
90	0,070	0,20	0,97	0,83	2,77	0,03	0,14	0,12	0,39
120	0,066	0,17	0,71	0,81	2,82	0,03	0,11	0,12	0,43
150	0,070	0,16	0,65	0,91	3,14	0,02	0,09	0,13	0,45

Tabla 59a. Oxidación con oxígeno y catalizadores industriales.

(Continúa en la Tabla 59b)

Experimento: Ox-36; T = 170 °C, P = 10 atm., [NaOH] = 1N, Catalizador 1 = 9,94 g.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,037	0,16	0,83	0,29	1,30	0,04	0,22	0,08	0,34
35	0,047	0,22	1,07	0,42	1,60	0,05	0,23	0,09	0,34
70	0,058	0,38	1,38	0,53	1,96	0,07	0,23	0,09	0,33
120	0,071	0,39	1,50	0,68	2,47	0,06	0,21	0,09	0,35
Experimento: Ox-42; T = 170 °C, P = 10 atm., [NaOH] = 1N, Catalizador 1 = 9,94 g.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,037	0,14	0,65	0,20	0,76	0,04	0,18	0,05	0,21
35	0,048	0,18	0,98	0,35	1,48	0,04	0,20	0,07	0,30
70	0,050	0,23	1,23	0,40	1,37	0,05	0,25	0,08	0,27
120	0,039	0,32	1,52	0,53	1,57	0,08	0,38	0,14	0,40
Experimento: Ox-43; T = 180 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1,5N, Catalizador 1 = 9,94 g.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,046	0,10	0,96	0,31	1,12	0,02	0,21	0,07	0,24
35	0,060	0,33	1,18	0,47	1,59	0,05	0,20	0,08	0,26
70	0,064	0,30	1,23	0,56	2,16	0,05	0,19	0,09	0,34
120	0,043	0,41	1,22	0,69	1,99	0,10	0,28	0,16	0,46
Experimento: Ox-38; T = 180 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, Catalizador 1 = 19,87 g.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,035	0,18	0,71	0,25	0,90	0,05	0,20	0,07	0,25
35	0,048	0,24	1,04	0,39	1,32	0,05	0,21	0,08	0,27
70	0,058	0,33	1,24	0,54	1,73	0,06	0,21	0,09	0,30
120	0,044	0,37	1,29	0,67	2,10	0,08	0,29	0,15	0,47

Tabla 59b. Oxidación con oxígeno y catalizadores industriales.

(Continuación de la Tabla 59a)

Experimento: Ox-40; T = 190 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, Catalizador 1 = 20,12 g.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,042	0,21	0,85	0,31	1,47	0,05	0,20	0,07	0,35
35	0,046	0,37	0,91	0,43	1,27	0,08	0,20	0,09	0,27
70	0,053	0,41	0,94	0,62	1,75	0,08	0,17	0,11	0,32
120	0,031	0,31	0,75	0,56	1,54	0,10	0,24	0,18	0,49
Experimento: Ox-37; T = 170 °C, P = 10 atm., [NaOH] = 1N, Catalizador 2 = 9,94 g.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,022	0,14	0,72	0,18	0,63	0,06	0,32	0,08	0,28
35	0,033	0,23	1,00	0,26	0,94	0,07	0,30	0,08	0,28
70	0,043	0,22	1,11	0,40	1,35	0,05	0,25	0,09	0,31
120	0,051	0,40	1,51	0,50	1,45	0,08	0,29	0,10	0,28
Experimento: Ox-39; T = 180 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, Catalizador 2 = 19,87 g.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,032	0,20	0,72	0,24	0,47	0,06	0,23	0,07	0,15
35	0,048	0,30	1,08	0,40	1,29	0,06	0,23	0,08	0,27
70	0,053	0,29	1,10	0,49	1,53	0,05	0,21	0,09	0,29
120	0,040	0,35	1,20	0,61	1,85	0,09	0,30	0,15	0,46
Experimento: Ox-41; T = 190 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, Catalizador 2 = 19,62 g.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,041	0,15	0,91	0,34	1,12	0,04	0,22	0,08	0,27
35	0,050	0,21	1,10	0,51	1,45	0,04	0,22	0,10	0,29
70	0,057	0,35	1,03	0,59	1,60	0,06	0,18	0,10	0,28
120	0,042	0,41	0,99	0,81	2,02	0,10	0,23	0,19	0,48

Tabla 60. Oxidación con oxígeno y CuO en ETG.

Experimento: Ox-32; T = 170 °C, P = 10 atm., CuO = 0,429 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,030	0,07	0,72	0,28	1,19	0,02	0,23	0,09	0,38
10	0,070	0,14	1,29	0,47	2,23	0,02	0,18	0,07	0,32
35	0,067	0,18	1,26	0,45	2,10	0,03	0,19	0,07	0,31
70	0,068	0,32	1,33	0,47	2,19	0,05	0,19	0,07	0,32
120	0,062	0,32	1,27	0,46	2,00	0,05	0,20	0,07	0,32
Experimento: Ox-33; T = 180 °C, P = 15 atm., CuO = 0,448 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,065	0,29	1,23	0,55	2,42	0,04	0,19	0,08	0,37
10	0,058	0,25	1,27	0,51	2,39	0,04	0,22	0,09	0,41
35	0,063	0,26	1,26	0,60	2,70	0,04	0,20	0,10	0,43
70	0,070	0,34	1,43	0,66	2,95	0,05	0,20	0,09	0,42
120	0,077	0,42	1,56	0,86	3,30	0,05	0,20	0,11	0,43

Tabla 61. Oxidación con oxígeno y Salen Co.

Experimento: Ox-46; T = 150 °C, P = 7 atm., [NaOH] = 0,25N, Co = 0,352 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,028	0,01	0,56	0,21	1,10	0,00	0,20	0,07	0,39
35	0,037	0,12	0,82	0,25	1,64	0,03	0,22	0,07	0,43
70	0,039	0,12	0,82	0,30	1,76	0,03	0,20	0,08	0,44
120	0,039	0,21	0,83	0,32	1,50	0,05	0,21	0,08	0,38
Experimento: Ox-47; T = 150 °C, P = 7 atm., [NaOH] = 0,25N, Co = 3,621 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,021	0,07	0,44	0,13	0,85	0,03	0,20	0,06	0,39
35	0,028	0,10	0,60	0,22	1,08	0,03	0,21	0,08	0,38
70	0,031	0,11	0,65	0,25	1,18	0,03	0,21	0,08	0,38
120	0,039	0,14	0,81	0,28	1,69	0,04	0,21	0,07	0,43
Experimento: Ox-48; T = 150 °C, P = 7 atm., [NaOH] = 0,25N, Co = 0,708 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,023	0,08	0,50	0,17	0,88	0,03	0,21	0,07	0,37
35	0,031	0,11	0,67	0,23	1,15	0,04	0,21	0,07	0,37
70	0,037	0,15	0,83	0,29	1,36	0,04	0,23	0,08	0,37
120	0,043	0,20	1,02	0,36	1,60	0,05	0,23	0,08	0,37
Experimento: Ox-49; T = 170 °C, P = 11 atm., [NaOH] = 0,25N, Co = 0,713 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,037	0,14	0,67	0,25	1,21	0,04	0,20	0,08	0,36
35	0,041	0,23	0,79	0,34	1,55	0,06	0,19	0,08	0,37
70	0,047	0,20	0,87	0,40	1,88	0,04	0,18	0,08	0,40
120	0,048	0,21	0,80	0,51	2,00	0,04	0,16	0,10	0,41
Experimento: Ox-45; T = 180 °C, P = 15 atm., [NaOH] = 1N, Co = 0,529 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,043	0,11	0,77	0,26	0,93	0,02	0,18	0,06	0,21
35	0,055	0,30	1,42	0,65	1,77	0,05	0,25	0,12	0,32
70	0,053	0,21	1,09	0,50	1,58	0,04	0,20	0,09	0,30
120	0,045	0,38	1,25	0,73	2,21	0,08	0,27	0,16	0,48
Experimento: Ox-50; T = 180 °C, P = 14 atm., [NaOH] = 0,25N, Co = 0,733 mol/mol LIG.									
t(min)	X	R _{AV}	R _{AS}	R _V	R _S	S _{AV}	S _{AS}	S _V	S _S
0	0,046	0,25	1,15	0,40	1,57	0,05	0,25	0,09	0,34
35	0,050	0,24	1,08	0,47	1,83	0,05	0,21	0,09	0,36
70	0,063	0,33	1,12	0,67	2,33	0,05	0,18	0,11	0,37
120	0,042	0,17	0,39	0,51	1,69	0,04	0,09	0,12	0,39

3.4.5.- Comparación de las oxidaciones con oxígeno (catalizadas y no catalizadas)

De todo lo expuesto en los dos apartados anteriores se puede concluir que no se puede aconsejar el uso de catalizadores ensayados (heterogéneos u homogéneos) para la obtención de aldehídos o ácidos fenólicos a partir de alcalilignina. Sin embargo, el hecho observado de que alguno de los catalizadores "disminuye" la conversión respecto a la oxidación no catalítica, se ha considerado un tema de interés, pues abre la perspectiva de que la lignina se oxide, en presencia de estos catalizadores, a productos de bajo peso molecular. Este aspecto puede resultar de interés en la deslignificación por el oxígeno de la madera o de las pastas de celulosa, posibilidad que ya fue tenida en cuenta en el trabajo de Yasunaga y col. (1987).

La reacción de oxidación de la Lignina con Oxígeno

Se expone a continuación el posible mecanismo de la oxidación de la lignina por el oxígeno, que ocurre, probablemente, en dos etapas, como en el caso del óxido de cobre. Sin embargo, el empleo de oxígeno supone la aparición de un mayor número de especies radicales (ver Figura 33) que complican el esquema de reacciones, mientras que las posibilidades de reacción de los radicales fenoxi se multiplican.

La formación de vainillina (o aldehído siríngico) entra en competencia con el ataque, por parte del radical peroxi, sobre el radical fenoxi. Este ataque puede suceder tanto en la posición 3 como en la 1, que conlleva además la eliminación de la cadena lateral. Los peróxidos que se forman dan lugar a quinonas, que a su vez evolucionan para dar ácidos dibásicos y CO₂.

Paralelamente a estas reacciones se produce también el acoplamiento de radicales fenoxi. La condensación ocurre, predominantemente, en la posición 5, lo que la restringe casi exclusivamente a las unidades guayacilo.

En todas estas reacciones, se necesita la presencia de grupos hidroxilo fenólicos, este requisito obliga a trabajar en un medio alcalino. Los tres tipos de reacciones (formación de aldehídos, formación de quinonas y condensación) compiten entre sí y el predominio de una de ellas depende de la temperatura y de la naturaleza de la cadena lateral.

Temperaturas en el intervalo 170-180 °C parecen ser las más adecuadas para el mayor rendimiento en aldehídos (Russell, 1962), mientras que los sustituyentes de la cadena lateral muestran diferentes influencias (Kratzl y col., 1966; Kratzl y col., 1967).

Si se admite que los picos que aparecen tras el correspondiente al aldehído siríngico corresponden a acetoguyacona y acetosiringona, si se admite igualmente que el descenso en rendimiento en aldehídos (en relación a la oxidación con nitrobenzeno) es debido a la formación de estos productos, podemos añadir el área de los picos de ACG y ACS al área de los picos de V y S respectivamente, para tener una estimación del rendimiento hipotético en los aldehídos, si parte de la lignina no se hubiese desviado hacia la formación de las cetonas. En la Tabla 62 se recogen los rendimientos reales en V y S y los corregidos al sumarles las áreas de pico de ACG y ACS. Se incluye además, con fines comparativos, el rendimiento en aldehídos en la oxidación con nitrobenzeno, que como puede observarse, está siempre muy por encima del rendimiento máximo *teórico* con oxígeno. Estas diferencias de rendimiento no son debidas exclusivamente a la formación de ACG y ACS en la reacción con oxígeno sino que existen además mecanismos que diversifican los productos de reacción y limitan el rendimiento en V y S. En este

sentido, ya ha sido apuntada una de las posibles causas del bajo rendimiento: la oxidación con oxígeno da lugar a un número más elevado de especies reactivas que otras oxidaciones. Esta diversidad de especies trae aparejada un mayor número de reacciones, que permiten no solo la formación de aldehídos, sino también la de otras especies químicas (formación de orto y para quinonas, productos de condensación, etc.).

En el caso que nos ocupa, una álcali-lignina (bastante despolimerizada), se oxida en una disolución de hidróxido sódico. El efecto del álcali consiste, bien en mantener las unidades de lignina en la forma iónica fenolato, bien en producir la nuevas reacciones en la alcali-lignina. En el primer caso, es de esperar un rendimiento elevado en productos, incluso a concentraciones de NaOH bajas. Siguiendo este razonamiento, se realizaron algunos ensayos a pH 11,5 (experimentos Ox-5 y Ox-6), valor que permite la disociación de los grupos fenólicos. A este pH, los rendimientos que se han obtenido han sido muy reducidos, lo que hace suponer que el álcali interviene directamente en la reacción y es necesario álcali en cantidad suficiente para que la reacción progrese. Por otra parte, una excesiva concentración de álcali favorece la descomposición de los productos y la consiguiente pérdida de rendimiento.

Si en la oxidación con óxido de cobre la formación de aldehídos se favorece aumentando la concentración de oxidante (ver ecuaciones 21 y 22), esto es debido a que las moléculas de cobre reaccionan preferentemente como oxidantes de la lignina a productos fenólicos. En este caso, se ha observado que el aumento de la cantidad de oxígeno provoca solo moderados aumentos del rendimiento (Figura 81), lo que resulta coherente con la suposición de que el oxígeno y los radicales a que da lugar no favorecen únicamente la reacción de oxidación a aldehídos. Además, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que se produce durante la oxidación con

oxígeno, ha sido mencionado por **Hedges y Ertel (1982)** como una causa de la pérdida de rendimiento en aldehídos, especialmente en aldehído siríngico.

La oxidación del precipitado de lignina con oxígeno y en presencia de catalizadores no ha aportado resultados sensiblemente mejores a los logrados en ausencia del catalizador. El problema que presentan los catalizadores elegidos es la insolubilidad en el medio de reacción, lo que, en principio, podría ser causa del bajo rendimiento debido a la lentitud que es de esperar en una reacción en la que se ven involucradas tres fases, oxidante (gas), lignina (líquida) y catalizador (sólida). Los intentos de solventar esta dificultad llevaron a probar formas de Co (II) solubles en álcali (Salen Co) y a disolver la lignina en un medio diferente, que permite tener en la fase líquida la lignina y el catalizador (mezclas ETG disolución de NaOH). Ni la oxidación catalítica heterogénea, ni ninguna de las dos oxidaciones catalíticas homogéneas, han mostrado ser más efectivas que la oxidación no catalítica (Figura 89) y los valores de rendimientos y selectividades se alteraron sensiblemente con las nuevas condiciones de reacción. El hecho de que la conversión con algunos catalizadores sea sensiblemente menor que la encontrada en la oxidación sin catalizador plantea la hipótesis de que estas sustancias catalicen la oxidación de la lignina hacia compuestos no fenólicos, de bajo peso molecular, no detectados en el análisis.

Tabla 62. Comparación de la oxidación con nitrobencono y oxígeno

Rendimientos al final de la reacción (120 min.)									
T (°C)	NB (ml/g LIG)			Exp.	P O ₂ (atm.)		V + ACG; S + ACS		
	V	S			V	S	V	S	
170	6,29	2,22	7,89	Ox-7	10	0,78	2,50	1,20	4,55
170	9,43	2,14	9,22	Ox-8	15	0,63	1,91	0,90	3,45
170	12,58	2,68	10,57						
180	6,29	2,44	10,58	Ox-3	12	0,76	3,07	1,22	5,48
180	9,43	2,58	10,69	Ox-4	15	0,88	3,30	1,29	5,82
180	12,58	2,09	8,34						
190	6,29	2,32	9,47	Ox-18	13	1,05	3,43	1,61	6,69
190	9,43	2,30	9,34	Ox-17	15	0,94	3,07	1,40	5,55
190	12,58	2,29	9,20						

4.- ENRIQUECIMIENTO DEL PRECIPITADO

4.- ENRIQUECIMIENTO DEL PRECIPITADO

En el capítulo precedente se ha trabajado en la oxidación de una lignina obtenida directamente por precipitación de una lejía negra kraft. El procedimiento de precipitación se eligió buscando retirar de la lejía la mayor cantidad posible de la lignina disuelta. Sin embargo, y aunque este objetivo se consigue en buena medida, no es posible evitar que, junto a la lignina precipitada, se obtengan considerables cantidades de otros compuestos. Lo más destacado en la composición del precipitado es el elevado contenido en cenizas que registra, debido a los reactivos inorgánicos de la cocción y a las sales de calcio adicionadas para precipitar la lejía. Dentro de la fracción orgánica del precipitado, el compuesto mayoritario es la lignina, pero está acompañado de cantidades apreciables de los productos de degradación de los hidratos de carbono. Estos últimos compuestos aparecieron en los precipitados obtenidos al precipitar lejías negras con alcoholes, o con disoluciones alcohol-calcio (Caperos y Villar, 1990; Venter y Van der Klashort, 1989; Jain y col., 1990), y su presencia en el precipitado contribuye al consumo de reactivos en la oxidación (Monzie-Guillemet y col., 1964; Hill y Fricke, 1984) y puede interferir en las reacciones de oxidación de lignina.

En la obtención industrial de vainillina a partir de lignosulfonatos, se somete a las lejjás residuales a una etapa de fermentación previa a la oxidación. De esta manera se eliminan los hidratos de carbono y, en consecuencia, se reduce el consumo de oxidante. Ante esta situación, se ha estudiado la posibilidad de purificar el precipitado, para retirar de él los productos que puedan interferir en la reacciones de la lignina y aumentar el consumo de oxidante. En el caso particular de la oxidación con oxígeno, es razonable pensar que la baja solubilidad del gas en la disolución de NaOH, junto a un consumo adicional del oxígeno por parte de los hidratos de carbono, pueden reducir el consumo de oxígeno disponible en el medio de reacción y ralentizar la oxidación de la lignina a aldehídos.

En este capítulo se aborda la purificación del precipitado para concentrarlo en lignina y, en una segunda etapa, oxidar el concentrado de lignina. Entre los métodos propuestos para concentrar la lignina, el método de disolución en álcali y precipitación con ácido es uno de los más selectivos que se conocen. **Kim y col. (1987)** emplearon una variante de este método para obtener una alcali-lignina a partir de lejjás negras kraft, la lignina que obtuvieron constituía el 78 % de la lignina de partida, con una pureza próxima al 98 %. Otro procedimiento, como la ultrafiltración, es eficaz para aislar de una disolución de lignina la de un determinado peso molecular y, al tratarse de un procedimiento de separación físico, tiene la ventaja de no alterar la composición química de las moléculas, sin embargo, tiene, en contrapartida, la desventaja de ser un método más caro y laborioso. Otro método propuesto (**Lundquist y Kirk, 1980**), consiste en disolver la lignina en una mezcla de piridina, ácido acético y agua, para, a continuación, extraerla con cloroformo; tras separar y evaporar la fase orgánica, se obtiene un sólido de alto contenido en grupos metoxilo y bajo en cenizas. Sin embargo, este método ha sido desechado, pues presenta el inconveniente de emplear productos tóxicos y desagradables de manipular.

Tras considerar las ventajas e inconvenientes de estos métodos, la purificación de la lignina se ha realizado por el método de disolución en hidróxido sódico 2N y precipitación con ácido sulfúrico hasta pH 3, debido principalmente a su sencillez y al buen rendimiento que se obtiene. La disolución y precipitación se hizo sobre el precipitado obtenido con disoluciones alcohol-calcio.

Una segunda alternativa que se ha considerado es el lavado del precipitado de lignina con una disolución de ácido sulfúrico a pH 3, este procedimiento reduce apreciablemente el empleo de ácido sulfúrico y utiliza álcali solamente en el momento de la oxidación. El precipitado, purificado por este procedimiento y por el descrito anteriormente, se ha oxidado para comparar los rendimientos.

4.1.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El precipitado que se ha elegido para purificar es el mismo que se ha empleado en las oxidaciones y que se obtuvo precipitando la lejía negra con una disolución de metanol-calcio en proporción 1:1 (v/v). La concentración de calcio en el alcohol es de 1,38 g/l.

El precipitado se disuelve en 600 ml de una disolución de NaOH 1N, agitando continuamente para facilitar la disolución y evitar la formación de grumos en el fondo del recipiente. La disolución se mantiene en agitación durante al menos 60 minutos y después se filtra sobre papel de filtro para eliminar las impurezas insolubles.

La disolución filtrada se lleva a pH 3 añadiendo lentamente sobre ella una disolución de H_2SO_4 2N, el precipitado que se forma a pH 3 se separa de la mezcla por filtración y se lava con 4 porciones de 25 ml de H_2SO_4 0,01N. Una vez lavado, el sólido se deja secar a la temperatura ambiente y se toman muestras para determinar humedad y contenido en lignina.

El segundo procedimiento de purificación ha consistido en lavar el precipitado de lignina con 4 porciones de 25 ml de H_2SO_4 0,01N. Después del lavado, se procede como en el caso anterior y se deja secar el sólido a la temperatura ambiente, a continuación se determina la humedad y el contenido en lignina.

Una vez que el precipitado ha sido purificado por uno cualquiera de los procedimientos anteriores, se somete a oxidación con oxígeno en las condiciones que se muestran en la Tabla 63.

El método de purificación empleado no ha ofrecido diferencias significativas en cuanto a las cantidades de sólidos recuperadas y a su contenido en lignina. El precipitado purificado supone entre el 42 y el 46 % del precipitado de partida, mientras que el contenido en lignina se ha incrementado desde el 48 % (en el precipitado sin tratar) hasta el 63 % (en el precipitado purificado). Todo ello supone que el 60 % de la lignina contenida en el precipitado inicial se recupera en el precipitado purificado, mientras que el 40 % restante se pierde en el filtrado junto a las impurezas. Esta fracción corresponde a una lignina fuertemente degradada de menor peso molecular, que es, por lo tanto, más fácilmente soluble en medio ácido.

Los experimentos de oxidación de este precipitado se han denominado Ox-35 y Ox-44; como puede apreciarse en los resultados expuestos en la Tabla 63, los rendimientos en aldehídos se han elevado considerablemente sobre los valores de partida (los experimentos Ox-22 y Ox-4, respectivamente), mientras que los ácidos muestran rendimientos similares, cuando no inferiores. El aumento del rendimiento se ha podido observar tanto en las oxidaciones catalizadas con cobre, como en las no catalíticas (se ha pasado de 0,97 % de V y 3,13 % de S (experimento Ox-22) a 1,36 % de V y 3,93 % de S (experimento Ox-35) y de 0,88 % de V y 3,30 % de S (experimento Ox-4) a 1,62 % de V y 5,42 % de S (experimento Ox-44).

Tabla 63. Condiciones de oxidación del precipitado purificado.

Experimento N°	Ox-35	Ox-44
Precipitado (g)	18,6	17,6
Lignina (g)	11,7	11,1
Volumen de NaOH 1N (ml)	600	600
Catalizador	9,3 g en 25 ml agua	-
Temperatura (°C)	180	180
Tiempo de reacción (min.)	120	120
Presión (atm.)	15	15
Rendimientos (Entre paréntesis el rendimiento con el precipitado sin purificar)		
AV	0,49 (0,66)	0,71 (0,62)
AS	1,80 (1,73)	1,88 (1,54)
V	1,36 (0,93)	1,62 (0,88)
S	3,93 (3,13)	5,42 (3,30)

4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

La purificación de los precipitados de alcali-lignina por precipitación con ácido y redisolución recupera aproximadamente el 60 % de la lignina presente en el precipitado inicial y eleva su concentración hasta el 63 %. El porcentaje de lignina recuperada es inferior al que obtienen otros autores que emplean el mismo método (Kim y col., 1987). La pérdida del 40 % de la lignina en el proceso de purificación hace suponer que la alcali-lignina del precipitado tiene un bajo grado de polimerización, que puede deberse a un proceso de cocción muy enérgico.

El procedimiento de purificación que se propone consiste en retirar del precipitado el componente no lignínico con una disolución de H_2SO_4 0,01N. Si, antes del tratamiento, el precipitado se disuelve en NaOH 1N y se precipita después con H_2SO_4 2N, el contenido en lignina final no mejora significativamente, mientras que el consumo de reactivos es ahora mucho mayor.

Comparando los rendimientos globales en aldehídos en las oxidaciones con el precipitado inicial y con el precipitado purificado, se observa que los resultados son similares en ambos casos (el rendimiento global coincide con el rendimiento en las oxidaciones del precipitado tal cual, mientras que en las oxidaciones del precipitado purificado es el producto de los rendimientos de las etapas de purificación y de oxidación). El mayor rendimiento de la oxidación del precipitado purificado se compensa con las pérdidas de lignina en la etapa de purificación, por lo que, en las oxidaciones con el precipitado original y con el purificado, las cantidades absolutas de aldehídos son similares en ambos casos (cuando están referidas a la lignina inicial, antes de la etapa de purificación). La similitud en las cantidades absolutas de aldehídos está más acentuada en los experimentos Ox-4 y Ox-44 donde, como puede verse, los rendimientos globales coinciden.

Este hecho sugiere que la lignina que se transforma en aldehídos fenólicos es una lignina no muy degradada, de peso molecular aún elevado que la hace insoluble en ácido y, por consiguiente, se recupera en la etapa de purificación que se ha empleado. Esta explicación presupone que el precipitado está constituido por alcali-ligninas de diferente reactividad frente a la oxidación a aldehídos fenólicos y que esta diferencia de reactividad viene acompañada de diferencias en el peso molecular.

La consecuencia más importante de lo anteriormente expuesto es que resulta equivalente, desde el punto de vista de la producción de aldehídos, oxidar el precipitado de lignina tal y como se obtiene o después de purificarlo como se ha descrito. La conveniencia o no de introducir una etapa de purificación dependerá de que se pueda reducir el consumo de reactivos para la oxidación. Si la purificación del precipitado resulta ventajosa, se propone eliminar del precipitado el componente no lignínico disolviéndolo en H_2SO_4 0,01N.

5.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

La producción de pasta de celulosa por el proceso al sulfato es, con gran diferencia, el principal procedimiento de obtención de pasta a nivel nacional y a nivel mundial. Las lejías negras que se originan en el proceso se queman en hornos, previa evaporación de la mayor parte del agua que contienen. Sin embargo, estas lejías constituyen en ocasiones un serio inconveniente para el funcionamiento de la planta, donde el aumento de la producción o la deslignificación prolongada de la pasta puede estar condicionada por el tamaño del horno de combustión.

El principal componente de las lejías negras es la alcali-lignina, constituida por los productos de degradación de la lignina. El resto de materia orgánica son hidratos de carbono procedentes de la degradación de las hemicelulosas y de la celulosa y, por último, en menor proporción, se encuentran los productos denominados genéricamente como extractos. La álcali-lignina, que supone aproximadamente el 40 % de los sólidos disueltos en la lejía, ha encontrado usos en diversas aplicaciones industriales, donde se aprovecha principalmente por sus propiedades como surfactante y en menor medida como materia prima en síntesis química.

La causa que ha motivado el presente trabajo es buscar un tratamiento para las lejías negras de la producción de pastas químicas (o semiquímicas) que no suponga necesariamente su combustión y que reduzca la contaminación que suponen las citadas lejías. El tratamiento liberaría al horno de recuperación de una fracción de la materia orgánica que recibe, lo que permitiría aumentos de producción o deslignificaciones más intensas. En segundo lugar se pretende aprovechar la lignina recuperada de las lejías por el tratamiento propuesto, mediante su oxidación a compuestos fenólicos de interés industrial.

La precipitación de lejías negras kraft ha sido objeto de numerosos estudios (Alen y col., 1979; Alen y col., 1986; Venter y Van der Klashort, 1989; Uloth y Wearing, 1989; Rojas y Salager, 1994), que, en su mayoría, coinciden en el empleo de un ácido (dióxido de carbono o ácido sulfúrico) como agente precipitante. Aunque los resultados de algunos trabajos muestran la casi total precipitación de la lignina (Alen y col., 1979; Alen y col., 1986; Uloth y Wearing, 1989), otros autores (Caperos y Villar, 1990; Rojas y Salager, 1994) presentan resultados sensiblemente inferiores. La filtrabilidad del precipitado de lignina es otro aspecto que no ha sido totalmente resuelto, la filtración a pH 3 es extremadamente lenta, por lo que es preciso realizarla a temperaturas de 80 °C. Una alternativa para mejorar la filtrabilidad ha sido propuesta por Whalen (1975), que, antes de filtrar, añadió al precipitado de lignina un disolvente orgánico inmiscible, encontrando sensibles mejoras en la velocidad de filtración. Sin embargo, para llevar a cabo este procedimiento es necesario emplear cantidades elevadas del disolvente seleccionado.

La ultrafiltración ha sido otra técnica empleada para recuperar lignina de las lejías negras (Hill y Fricke, 1984; Söderhjelm, 1986; Uloth y Wearing, 1989), aunque su empleo se reduce, casi exclusivamente, a la obtención de fracciones de lignina de un determinado peso molecular, dejando en la lejía negra una fracción considerable de los sólidos disueltos.

El aprovechamiento de la lignina kraft como materia prima en la obtención de productos químicos es un campo de investigación relativamente poco estudiado. Hasta el momento, la lignina kraft solo ha encontrado aplicación en la síntesis de sulfuro de dimetilo (**Bratt, 1979; Pearl, 1982**), mientras que los lignosulfonatos (otros derivados industriales de la lignina) se han empleado para la obtención a escala industrial de vainillina. **Pearl y Beyer (1966)** consideraron la posibilidad de ampliar esta reacción al uso de alcali-lignina, pero ningún otro intento en este sentido ha sido recogido por la bibliografía especializada.

La vainillina (y en su caso el aldehído siríngico) se obtienen por oxidación de la lignina con reactivos apropiados. Nitrobenceno, óxido de cobre y oxígeno son los más empleados. Los trabajos sobre la oxidación de la lignina a vainillina se han orientado, en su mayor parte, a conocer la estructura de la lignina y de sus derivados, mientras que los intentos de buscar un aprovechamiento industrial a las alcali-ligninas por este procedimiento, han sido escasos.

5.1.- RESUMEN

5.1.1.- Objetivos

En la **primera etapa** del trabajo desarrollado, se ha estudiado la precipitación de los compuestos derivados de lignina por adición de disolventes orgánicos miscibles con agua. Con objeto de elegir el agente precipitante más idóneo para el proceso, se han utilizado diversos disolventes, estudiando varias relaciones disolvente/lejía que abarcan un amplio intervalo experimental. Se han probado: metanol, etanol, isopropanol y propanona. Los más adecuados fueron metanol y etanol.

Para reducir la cantidad de agente precipitante, se ha probado la adición, en distintas cantidades, de cationes polivalentes (solubles en el disolvente), comparándose los resultados con los obtenidos con el disolvente puro. Se comprobó que las sales de calcio se comportaban adecuadamente. Con este catión se realizaron estudios sobre la forma de adición del alcohol y las sales, y se variaron las cantidades de calcio y del alcohol para precipitar la mayor cantidad posible de los sólidos disueltos y para conseguir un precipitado fácil de separar.

Se han buscado las condiciones más apropiadas para obtener un precipitado rico en metoxilos, presumiblemente más interesante en la posterior oxidación. Para ello, los precipitados obtenidos en cada caso se han analizado, determinando su contenido en lignina, grupos metoxilo, cenizas, sodio (de la cocción), y el catión polivalente (si ha sido utilizado en la precipitación).

El filtrado de la etapa anterior se ha analizado, después de destilar para recuperar el disolvente, para medir el contenido en sólidos disueltos y otras características, como color y pH. Así, se ha pretendido tener una medida de la carga contaminante de la fracción líquida, una vez recuperado el disolvente.

En la **segunda etapa** del proyecto, se ha estudiado la oxidación de los precipitados de la etapa precedente. La oxidación se ha efectuado en medio alcalino, para obtener vainillina y aldehído siríngico, productos de alto valor añadido, con empleo en las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética. Como oxidantes se han utilizado nitrobenzono, óxido de cobre y oxígeno molecular.

Para cada uno de los oxidantes empleados se han variado las condiciones de la oxidación (temperatura, concentración de oxidante, tiempo de reacción y concentración de hidróxido sódico), buscando las mejores condiciones de rendimiento y selectividad en los citados compuestos (vainillina, aldehído siríngico y sus ácidos correspondientes).

En el caso de la oxidación con oxígeno, se ha estudiado también la acción de diferentes catalizadores, tales como: óxido de cobre, óxido y sales de cobalto y catalizadores comerciales a base de paladio-alúmina.

En una **tercera etapa**, se ha concentrado el precipitado antes de la oxidación, para comparar los rendimientos obtenidos de esta manera y con la forma habitual de trabajar. Además del aumento del rendimiento, se pretende tener la lignina lo más concentrada posible, de forma que durante la oxidación se reduzca el consumo de oxidante y la cantidad del sólido que reacciona.

Las tres etapas se han esquematizado en la Figura 10, en la que se muestran las tareas en las que se ha dividido el estudio y la relación entre ellas.

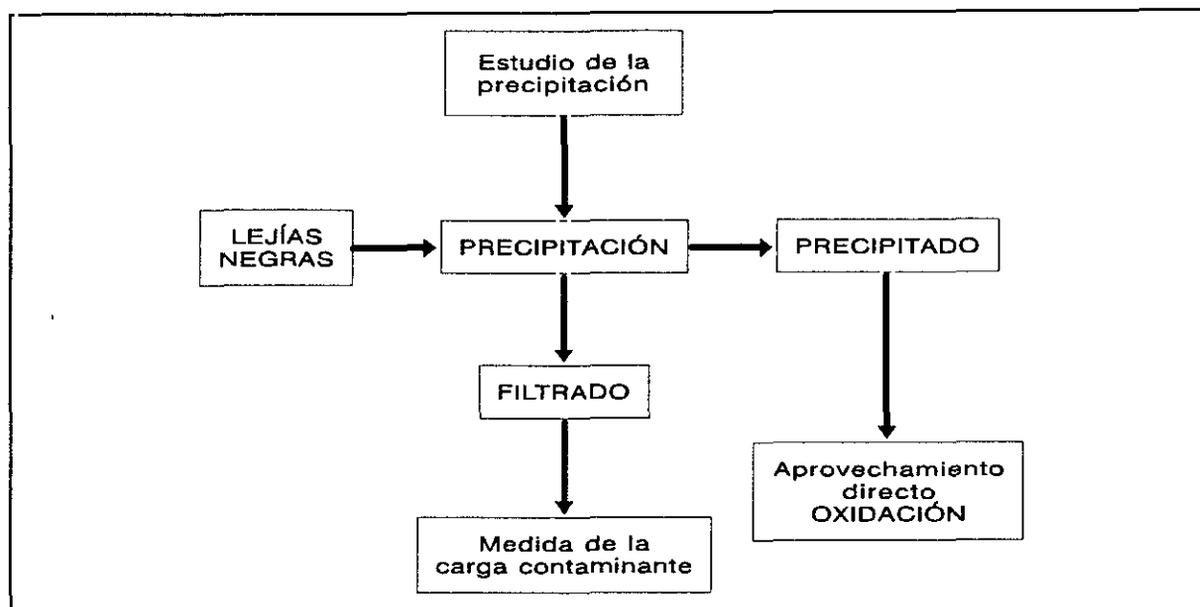


Figura 10.- Esquema del trabajo

5.1.2.- Resultados

La primera etapa del trabajo ha consistido en seleccionar el método de precipitación. Las lejías negras empleadas fueron de dos tipos: lejías negras industriales y procedentes de cocciones kraft realizadas en digestores de laboratorio (ambas de madera de *Eucalyptus globulus*). Los disolventes utilizados como precipitantes fueron: metanol, etanol, isopropanol y propanona; este último fué abandonado en la primera fase, puesto que origina una mezcla de aspecto gelatinoso difícil de filtrar. Con cada uno de los tres disolventes restantes se ensayaron diversas relaciones disolvente/lejía, dentro del intervalo 0,5 a 12 (en volumen).

En todos los casos, los sólidos recuperados por precipitación han supuesto un porcentaje reducido de los sólidos de las lejías negras. Para recuperar cantidades significativas de los sólidos disueltos es necesario emplear volúmenes muy grandes de alcohol (8 l/l_N), e incluso en esas condiciones la cantidad recuperada (60 % con etanol) está aún lejos del 100 %.

A continuación, en una serie de ensayos previos, se han empleado sales de calcio y de aluminio (solas y disueltas en metanol) para mejorar la precipitación de lignina sin tener que recurrir a cantidades grandes de alcohol. En estos ensayos se ha buscado siempre el empleo de sales que tengan una apreciable solubilidad en los alcoholes que se han seleccionado, y se han añadido diferentes cantidades de la sal para poner de manifiesto la influencia de esta variable sobre la recuperación de sólidos. La adición de sal al sistema hace necesario medir, además de la cantidad de precipitado obtenido, su contenido en lignina, para disponer de un índice fiable que refleje con fidelidad la eficacia de la precipitación y permita comparar diferentes sales y/o cationes. Si se emplea la ecuación [10] (página 61 de esta Memoria), como medida de la efectividad de la precipitación, se llega a la conclusión de que para igual cantidad de sal, la disolución de calcio es ligeramente más efectiva para precipitar sólidos que la correspondiente disolución de aluminio, como muestra el valor de ST (%) en la Tabla 14 (página 63 de esta Memoria). Es de esperar que, en las condiciones de precipitación, algunas sales insolubles de calcio y principalmente de aluminio aparezcan en el precipitado. En esta situación, la recuperación de lignina proporciona entonces una medida más fiable de la efectividad de la precipitación, puesto que este valor no tiene en cuenta la fracción inorgánica existente en el sistema. En este caso, los rendimientos en lignina precipitada con la sal de calcio son claramente superiores (del orden del 50 %) a los alcanzados con disoluciones de aluminio. A la vista de estos resultados, el resto de las precipitaciones se hizo empleando disoluciones alcohólicas de sales de calcio (CaCl_2) como agente precipitante.

La precipitación con disoluciones alcohol-calcio se hizo variando la relación: volumen de disolución/volumen de lejíja negra (entre 0,1 y 1,5 l alcohol/l LN) y la cantidad de calcio añadido por volumen de lejíja tratado (entre 1 y 40 g $\text{Cl}_2\text{Ca}/100$ ml LN). Para cada una de las relaciones alcohol/lejíja negra (en total 5 valores) se realizaron, para cada alcohol, experimentos a cada una de las dosis de calcio elegidas (de 6 a 8 según el alcohol). Se obtuvieron así datos que muestran la evolución de la precipitación con la cantidad de calcio, y en los que la relación

alcohol/lejía negra se representa como el parámetro de las diferentes curvas (páginas 78 a 80). La construcción de estas curvas ha permitido dirigir la experimentación de forma que se ha concentrado el número de ensayos (a diferentes dosis de calcio) en la zona de la curva de mayor pendiente y donde, consecuentemente, el valor de la cantidad de calcio añadido tiene un efecto más acusado sobre la cantidad de precipitado recogido. En estos ensayos se ha producido la precipitación de cantidades grandes de sólidos sin tener que recurrir a grandes volúmenes de alcohol.

Con los precipitados obtenidos en estos ensayos se realizaron las siguientes determinaciones: porcentaje de sólidos precipitados, contenido en lignina (espectroscopía UV), contenido en grupos metoxilo (reacción con IH + cromatografía gaseosa) cenizas (gravimetría), contenido en sodio (absorción atómica) y contenido en calcio (absorción atómica).

La precipitación con este procedimiento recupera la práctica totalidad de los sólidos disueltos, empleando una cantidad entre 4 y 5 g $\text{Cl}_2\text{Ca}/100$ ml LN (de 0,24 a 0,30 g $\text{Cl}_2\text{Ca}/$ g de sólidos en LN); siendo la cantidad de calcio el factor de mayor importancia en la precipitación. La recuperación de la lignina ocurre de forma paralela a la de los sólidos totales y se logra la precipitación casi cuantitativa cuando se emplean las mismas dosis de calcio.

El volumen de alcohol y la naturaleza de éste tienen, por el contrario, un efecto poco pronunciado sobre las cantidades de sólidos recuperadas. Sin embargo, se ha observado que la facilidad de filtración del precipitado y el porcentaje de filtrado que se recupera están fuertemente influenciados por la cantidad de alcohol que acompaña al calcio. Por ello, se ha medido la intensidad de este efecto y se ha podido observar que los mayores volúmenes de alcohol (entre 1 y 1,5 l alcohol/l LN) mejoran sensiblemente la filtrabilidad del precipitado y elevan el porcentaje de filtrado que se recupera.

El filtrado obtenido en las precipitaciones se destiló para recuperar el disolvente y emplearlo en posteriores precipitaciones. Una vez recuperado, se ha caracterizado el líquido resultante (potencial efluente) para conocer la medida de su carga contaminante. Para ello, se han hecho las siguientes medidas: pH, color, DQO, carbono orgánico total, porcentaje de sólidos disueltos y contenido en lignina (espectroscopía UV).

Cuando se emplean las condiciones que se han considerado más adecuadas para la precipitación, se ha puesto de manifiesto una espectacular reducción de algunos índices, tales como el color, el contenido en lignina y en sólidos disueltos. También se reduce, aunque en menor proporción, el carbono orgánico total y la DQO; el valor de esta última, que permanece elevado, se debe seguramente a que se añade el calcio con un anión que, indudablemente, aumenta dicho índice.

En conjunto, con la optimización del procedimiento de precipitación, la recuperación del precipitante y la medida de la carga contaminante del filtrado, se ha pretendido poner las bases para el desarrollo de un método de aplicación industrial. El campo de aplicación lo constituirían las fábricas de pasta de papel que emplean procesos químicos o semiquímicos alcalinos y supondría una alternativa a la incineración (fábricas de pasta química) o al vertido directo (fábricas de pasta semiquímica). El procedimiento propuesto no interfiere en modo alguno en la cadena de producción de pasta y, combinado con la incineración, puede resultar una solución a las limitaciones que, en algunos casos, supone la caldera de recuperación.

La **segunda etapa** del trabajo ha consistido en oxidar la lignina recuperada en el precipitado de la etapa precedente. La oxidación se ha realizado con nitrobenzeno, óxido de cobre y oxígeno, que conservan, en gran medida, el anillo aromático de la lignina. Los productos de oxidación buscados fueron aldehído siríngico, vainillina y sus ácidos correspondientes, productos con aplicaciones en las industrias farmacéutica, química y alimentaria. El medio de reacción fué una

disolución alcalina de hidróxido sódico, que disuelve por completo la alcali-lignina y favorece su oxidación a los productos de interés. Cuando la oxidación se llevó a cabo con oxígeno, se emplearon sales de cobre y de cobalto (de conocido efecto catalítico) y dos catalizadores industriales con el objeto de mejorar los rendimientos respecto a los obtenidos en ausencia del catalizador. Las condiciones de la reacción que se modificaron fueron la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración del oxidante (presión parcial en el caso del oxígeno) y la concentración de hidróxido sódico en la disolución (solo en la oxidación con oxígeno). En todos los casos, se eligieron las temperaturas de 170, 180 y 190 °C para llevar a cabo la oxidación a aldehídos fenólicos. Temperaturas inferiores no tienen efectos significativos sobre el rendimiento o hacen necesario recurrir a tiempos de reacción prolongados (aproximadamente el doble de los empleados en el presente trabajo). Por el contrario, temperaturas más elevadas aceleran la descomposición de los aldehídos fenólicos mediante reacciones de oxidación y de pérdida de grupos metoxilo. El tiempo de reacción se ha prolongado durante 120 minutos, desde el momento en que la temperatura se estabiliza en el valor deseado (lo que sucede, por término medio, a los 45 minutos de iniciado el calentamiento). La toma de muestras a tiempos intermedios (7 u 8 por experimento), con el correspondiente análisis de los productos de oxidación, permite realizar el seguimiento de la reacción de oxidación. Cada oxidante se ha probado a tres concentraciones diferentes, elegidas de acuerdo con la información disponible de cada oxidante y de la que se obtuvo con ensayos previos. La concentración de hidróxido sódico solo se ha modificado en la oxidación con oxígeno, donde es de esperar que las concentraciones de las especies químicas a que da lugar el oxígeno (y que intervienen en la oxidación), dependan de la concentración de álcali. Por último, en el caso de la oxidación con oxígeno y catalizadores, se ha introducido una nueva variable, la concentración del catalizador. Además, en algunos experimentos se ha ampliado el intervalo de las variables anteriormente citadas, con experimentos en los que se ha prolongado el tiempo de reacción y se ha disminuído la temperatura de reacción. De esta manera, se pretende cubrir la posibilidad de que el catalizador altere sensiblemente el mecanismo de la reacción y desplace las condiciones de rendimiento óptimo a

intervalos de las variables no cubiertos en el planteamiento inicial (por la escasa información que existe al respecto).

Paralelamente a la oxidación, se ha perfeccionado una técnica para la extracción de los productos del seno de la disolución (tanto para su separación como para su análisis). El método acidifica la lejía para protonar los productos de reacción que seguidamente se extraen con cloroformo. Se consiguen por este procedimiento recuperaciones de los productos superiores al 95 %. El extracto se analiza a continuación por cromatografía líquida de alta resolución. Los productos de oxidación analizados fueron vainillina, aldehído siríngico, ácido vainillínico y ácido siríngico.

Los resultados de las oxidaciones (concentraciones de los productos), se expresaron en términos de conversión de la lignina, rendimientos de los productos y selectividades de los productos. La comparación entre oxidantes ha mostrado que el nitrobenzeno logra los mayores rendimientos en productos, seguido, en este orden, por el óxido de cobre y el oxígeno. En las oxidaciones con oxígeno y catalizadores, el rendimiento en aldehídos es igual (CuO) o claramente inferior (sales de cobalto y catalizadores comerciales) al que se consigue empleando solo oxígeno; estas diferencias se han explicado suponiendo que estas sustancias catalizan la oxidación hacia productos diferentes, quizá sin el núcleo aromático, que no fueron detectados con el método de análisis utilizado.

El rendimiento conjunto en aldehídos (V + S) alcanza valores del 14 % cuando se emplea nitrobenzeno, del 7 % con CuO y del 5 % con oxígeno. Estos rendimientos son inferiores a los que otros autores han obtenido a partir de ligninas poco modificadas, aunque son del mismo orden, o incluso superiores, a los que se han conseguido empleando alcali-ligninas. Estas diferencias de rendimiento entre tipos de lignina se han explicado por las transformaciones que sufre la lignina durante el proceso de cocción y que dan lugar a estructuras moleculares, en las que la oxidación a vainillina o aldehído siríngico está impedida.

La temperatura de reacción es la variable de mayor trascendencia en las oxidaciones. En todos los casos (diferentes oxidantes), influye en los rendimientos de aldehídos y ácidos, aumentando la cantidad de aldehídos y disminuyendo la del ácido siríngico. En cuanto al resto de variables, la concentración del oxidante solo tiene efecto destacado en la oxidación con CuO, mientras que en los casos del nitrobenzono y del oxígeno su influencia es poco marcada. En la oxidación con oxígeno, la concentración de NaOH hace aumentar los rendimientos de los productos, si bien, a partir de una determinada concentración (que en algunos trabajos se ha fijado en 3 mol/l) contribuye a la descomposición de los aldehídos fenólicos. Por último, la variación de los rendimientos con el tiempo de reacción (hasta 2 horas), en líneas generales, es de un aumento continuado en todos los productos, aunque en determinadas condiciones de operación, y especialmente para los derivados siringilo, se observa la presencia de un máximo en el rendimiento.

En cuanto a la distribución de los productos de oxidación, se ha observado que el nitrobenzono es el oxidante más selectivo para la oxidación a aldehídos fenólicos, mientras que el óxido de cobre y el oxígeno muestran resultados inferiores y similares entre sí. Este hecho se explica por la aparición de dos nuevos productos (en la oxidación con CuO y oxígeno) que se han identificado como acetoguyacona y acetosiringona y que hacen disminuir la selectividad de los aldehídos. Se ha supuesto que estos productos son inestables en la oxidación con nitrobenzono, que los convierte en vainillina y aldehído siríngico respectivamente, pero estables con los otros dos oxidante. Aunque se ha planteado la posibilidad de que las diferencias de rendimiento en aldehídos entre oxidantes se deban a la aparición de estos compuestos, los cálculos efectuados, considerando los nuevos productos, no han justificado diferencias tan grandes como las halladas entre el nitrobenzono y los demás oxidantes.

La **tercera etapa** del trabajo ha consistido en buscar un procedimiento adecuado para aumentar el contenido en lignina en el precipitado obtenido de la

lejía negra. De las posibles alternativas se han elegido dos de ellas para concentrar el precipitado:

- 1.- precipitar con ácido sulfúrico 2N, la disolución alcalina del precipitado, y redissolver de nuevo en NaOH.
- 2.- lavar el precipitado con ácido sulfúrico diluido, 0'01 N.

Ambos métodos mostraron resultados muy similares entre sí y recuperan aproximadamente la mitad del precipitado inicial. En el precipitado purificado, la concentración de lignina ha aumentado desde un 48 % hasta el 63 %, todo esto supone que se recupera aproximadamente un 60 % de la lignina inicial.

El precipitado rico en lignina se ha sometido a oxidación con oxígeno en condiciones ya ensayadas con el precipitado original. Los resultados de la oxidación mostraron un aumento apreciable de los rendimientos en aldehídos y rendimientos similares para los ácidos correspondientes. Sin embargo, cuando los rendimientos se refieren a la lignina inicial (la que se tiene antes de purificar el precipitado) los rendimientos en aldehídos son similares en ambos casos.

Para explicar el aumento de rendimiento que se produce con la purificación del precipitado se ha propuesto una explicación. Esta sugiere que la lignina capaz de transformarse a aldehídos por oxidación es una lignina de alto peso molecular, insoluble en ácido y, por lo tanto, recuperada por el procedimiento de purificación descrito. De acuerdo con esta explicación, las diferencias de peso molecular estarían acompañadas de diferentes reactividades respecto a la oxidación a aldehídos.

5.1.3.- Procedimiento de tratamiento adoptado

La información conseguida sobre precipitación de lejías negras kraft y sobre la oxidación de la lignina precipitada en medio alcalino se puede agrupar bajo la forma de un balance de materia que relacione las dos etapas. Se ofrece así una

visión global del destino de cada una de las fracciones de la lejía negra cuando ésta se somete al tratamiento propuesto en los capítulos precedentes.

La finalidad de esta representación es la de conectar entre sí las partes del estudio que se ha desarrollado a lo largo de esta Memoria (precipitación de lejías negras, reducción de la carga contaminante, oxidación de la lignina precipitada). Por tanto, no ha de ser considerada como la conclusión definitiva de este trabajo y otras alternativas pueden resultar más adecuadas dependiendo de las situaciones que se planteen en la producción de pastas. Como ejemplo, se puede citar que las lejías residuales de la producción de pasta química tienen un contenido en sólidos y unas características diferentes a las procedentes de procesos semiquímicos, en los que no siempre es posible la recuperación y donde podría interesar únicamente eliminar la mayor cantidad de los sólidos disueltos de la lejía negra.

La Figura 91 representa el diagrama de flujo de la alternativa planteada. En ella se muestra cada una de las etapas del proceso con las corrientes de entrada y salida así como la relación entre las diferentes operaciones. La Figura 92 muestra, en un diagrama de bloques, los caudales de entrada y de salida en cada una de las principales etapas de que consta el procedimiento propuesto. Todos los cálculos se han basado en una lejía negra con un contenido en sólidos de 167 g/l_{LN} (lejía negra 7), un contenido en lignina de 78 g/l_{LN}, y un componente inorgánico de 82 g/l_{LN}. La base de cálculo se ha fijado en 599 l_{LN}, que suponen 100 Kg de sólidos totales (46,8 Kg LIG y 49,175 Kg CEN). A estas cantidades se han referido todos los cálculos que siguen.

La primera etapa consiste en la precipitación de la lejía negra con una disolución de CaCl₂ en alcohol. La cantidad de CaCl₂ viene determinada, como es lógico, por los sólidos totales en la lejía negra, y en el caso en que se ha trabajado, la cantidad de calcio necesaria para la precipitación de la mayor parte de la lignina corresponde aproximadamente a una cantidad de 13,8 g Ca/l_{LN}, que si se emplea cloruro cálcico supone 40 g CaCl₂/l_{LN}.

La sal cálcica se disuelve a continuación en 600 l de isopropanol (con la pureza del azeótropo), lo que supone tener una relación de 1 l isopropanol/l_{LN}. Una vez disuelta la sal, se mezcla con la lejía negra, se produce entonces la precipitación de la lignina y de otros productos que la acompañan en la lejía negra.

El precipitado se deja decantar y se separa de la mezcla lejía-isopropanol. El precipitado húmedo se seca hasta el 40 % de sequedad (valor medio que se ha considerado posible lograr con la tecnología actual) y se obtienen así dos fracciones: precipitado y disolución lejía-isopropanol, entre las que están repartidos los componentes originales de la lejía negra y los reactivos añadidos. Este reparto, determinado experimentalmente en el laboratorio, se muestra en las Tablas 17 y 20 (páginas 66 y 69 de esta Memoria).

El precipitado de la etapa anterior se puede tratar de diferentes maneras. Una posibilidad es quemarlo en un horno, con lo cual, el procedimiento propuesto se limitará al tratamiento de las lejías negras, y dejará sin aprovechar la materia orgánica que precipite. El resultado de poner en práctica esta opción es la obtención de una corriente residual, en la que el contenido en sólidos totales se ha reducido espectacularmente, junto a un precipitado que, una vez quemado, puede aportar energía suficiente para recuperar el isopropanol utilizado en la precipitación.

La segunda alternativa supone oxidar el precipitado de lignina para obtener aldehídos y ácidos fenólicos. Esta opción, al igual que la primera, da lugar a un filtrado del que se han extraído la mayoría de los sólidos presentes en la lejía original, y del que se destilará el isopropanol para próximas precipitaciones. Además, la etapa de oxidación da lugar a un residuo sólido que puede incinerarse, y una corriente líquida, que puede tratarse conjuntamente con la anterior.

En cuanto a los reactivos de la cocción, una buena cantidad de sodio y del álcali permanecen en el filtrado, lo que plantea la posibilidad de reutilizarlos en cocciones sucesivas. Sin embargo, el filtrado que resulta contiene aún cantidades

significativas de sólidos disueltos y cabría esperar una acumulación de las sales solubles en ciclos consecutivos de cocción-precipitación.

La oxidación del precipitado tiene lugar empleando CuO como oxidante (si no se consigue un catalizador que mejore los resultados en la oxidación con aire), en las siguientes condiciones: temperatura de reacción $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de reacción 90-120 min, CuO 4 mol/mol LIG y concentración de NaOH 2N. En estas condiciones, el rendimiento en S alcanza un 6 % de la lignina introducida (1,5 % en V, 1,3 % en AS y 0,4 % en AV) y de la disolución final se puede separar la mayor parte del CuO para reutilizarlo en oxidaciones posteriores.

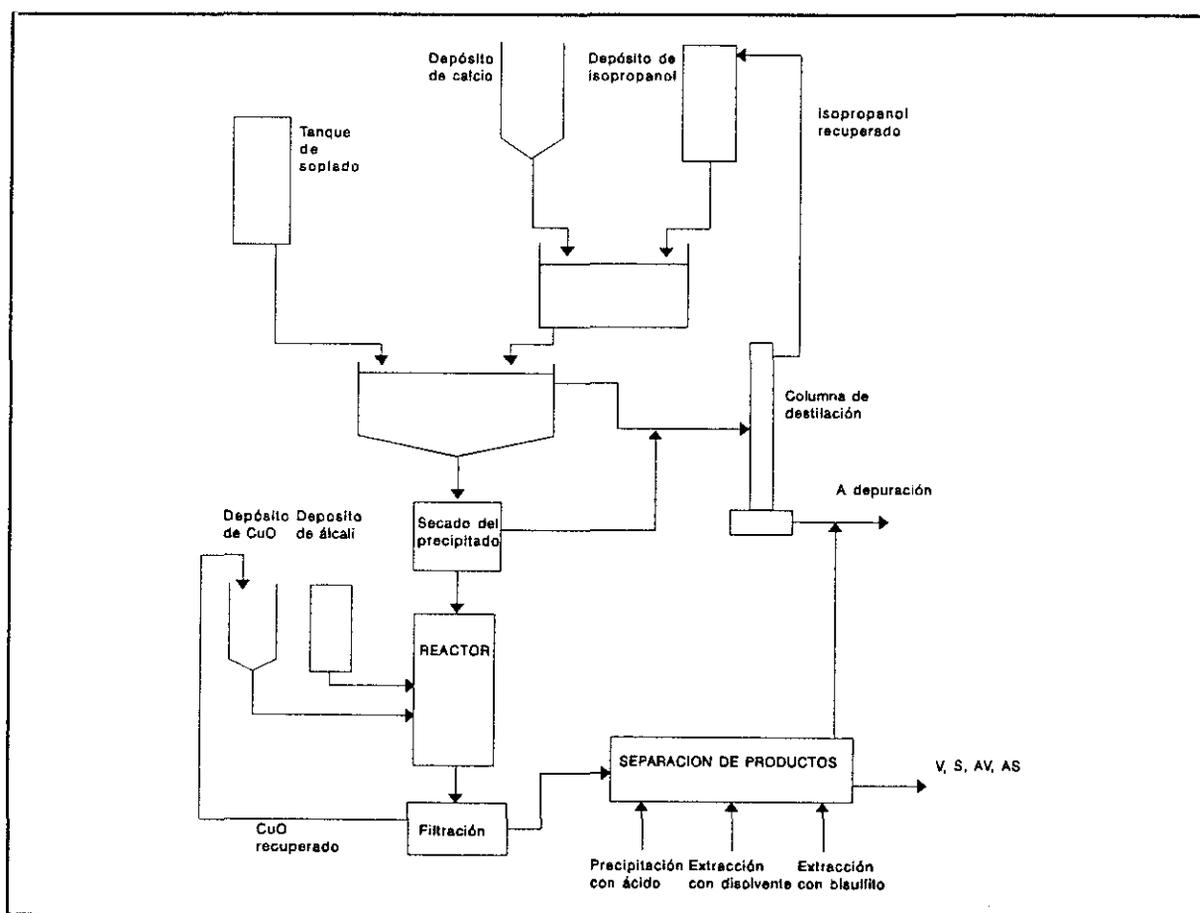


Figura 91.- Precipitación-Oxidación de las lejas negras kraft

La lejía oxidada contiene ahora en disolución las sales sódicas de los aldehídos y ácidos fenólicos. Mediante precipitación con ácido y extracción con un disolvente apropiado, se pueden recuperar estos productos. Una vez separados, el disolvente contiene además una serie de productos de naturaleza ácida que acompañarán a los compuestos fenólicos. La separación de aldehído siríngico y vainillina se puede realizar extrayendo el disolvente con una disolución acuosa de bisulfito. De la disolución bisulfítica, se pueden recuperar los aldehídos eliminando el SO_2 (por acidulación) y dejando que cristalicen.

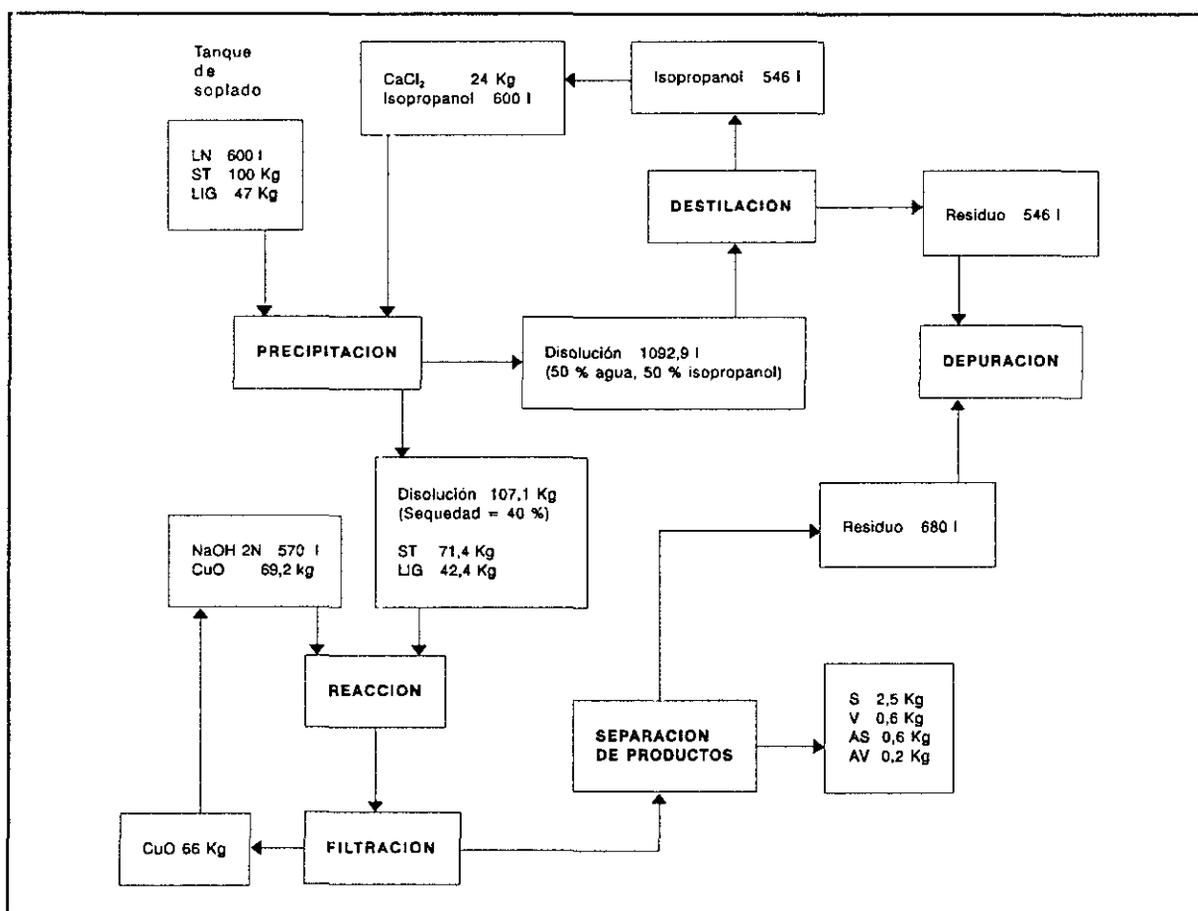


Figura 92.- Balance de materia en la Precipitación-Oxidación de lejías negras

5.2.- CONCLUSIONES

Del trabajo descrito anteriormente en la presente Memoria, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

A.- *Sobre la precipitación de lejías negras*

1.- La precipitación de los sólidos disueltos en las lejías negras kraft puede llevarse a cabo empleando disoluciones de una sal cálcica en alcoholes solubles en agua. El empleo del calcio o del alcohol por separado no consigue los efectos deseados.

2.- La precipitación de la mayor parte de los sólidos disueltos se ha conseguido en las condiciones: 13,8 g Ca/l_{LN} (82,5 g Ca/Kg sólidos) disueltos en 1 l isopropanol/l_{LN}.

3.- Las causas que provocan la total precipitación de la lignina y los hidratos de carbono de las lejías negras son diferentes. La precipitación de la lignina solo se consigue por adición de calcio, mientras que la de los hidratos de carbono se consigue añadiendo alcohol. Este comportamiento se explica por la diferente naturaleza de la lignina (hidrófoba) y de los hidratos de carbono (hidrófilos).

B.- *Sobre la reducción de la carga contaminante*

4.- La carga contaminante en el filtrado que resulta se reduce drásticamente con relación a la de la lejía inicial. Los resultados más espectaculares se obtienen en la disminución del color y del contenido en lignina. Otros índices medidos, como la DQO y el COT registran reducciones significativas aunque se mantienen en valores elevados.

C.- *Sobre la oxidación en medio alcalino de la lignina*

5.- Con Nitrobenceno. El nitrobenceno es el oxidante más selectivo de la lignina kraft para su transformación a aldehídos fenólicos (10,7 % S, 2,7 % V, 3,5 % AS y 1 % AV). La toxicidad del nitrobenceno y de sus productos de reducción, así como la dificultad para separar estos últimos de los productos de oxidación de la lignina hacen más aconsejable el empleo de otros oxidantes como CuO u oxígeno.

6.- Con Oxido de Cobre. Entre los tres oxidantes probados, el óxido de cobre (II) ofrece los rendimientos intermedios (5,8 % S, de 1,5 % V, de 2,0 % AS y de 0,6 % AS). El menor rendimiento (respecto a la oxidación con nitrobenceno) se justifica por la aparición de dos nuevos productos de reacción: acetoguyacona y acetosiringona, que, en las condiciones de la oxidación, el nitrobenceno transforma en vainillina y aldehído siríngico, respectivamente. El producto de reducción, óxido de cobre (I), puede separarse con facilidad de la disolución de lignina para reutilizarse en nuevas oxidaciones, lo que supone una ventaja para su aplicación a gran escala.

7.- Con Oxígeno. El oxígeno consigue rendimientos ligeramente inferiores a los obtenidos con el óxido de cobre (3,4 % en S, el 1,1 % en V, y el 2 % en AS) y al igual que éste, da lugar a cantidades significativas de acetoguyacona y acetosiringona, que reducen el rendimiento en vainillina y aldehído siríngico. Aunque los rendimientos logrados son bajos, tiene las ventajas de no producir subproductos indeseables y de poder ser reemplazado por aire a mayor presión.

8.- Con Oxígeno-Catalizador. El empleo de catalizadores en la oxidación con oxígeno no mostró mejoras significativas que puedan justificar su utilización. En algunos casos (sales de cobalto), se observa además un descenso del rendimiento en los derivados fenólicos, que puede ser causa de la

degradación de la alcali-lignina a derivados no fenólicos de bajo peso molecular, no detectados en el análisis.

9.- La purificación del precipitado por un procedimiento de redisolución/precipitación aumenta el rendimiento de la oxidación, aunque las pérdidas en la purificación mantienen el rendimiento global en niveles similares.

10.- En todas las oxidaciones, la variable de mayor importancia fué la temperatura de reacción; la cantidad del oxidante solo muestra una influencia importante en la oxidación con CuO.

11.- La lignina kraft da menores rendimientos de aldehídos fenólicos que otros derivados de lignina, lo que se debe a las reacciones de condensación que han tenido lugar durante el proceso de cocción.

D.- Generales

12.- La precipitación de leñías negras con disoluciones alcohol-calcio ha mostrado una gran eficacia, con recuperaciones de sólidos elevadas y gran velocidad de filtración. Estos aspectos y la posibilidad de recuperar los agentes precipitantes suponen ventajas respecto a otros métodos de recuperación de los sólidos.

13.- La oxidación de la lignina precipitada a aldehídos (o ácidos) fenólicos ha logrado rendimientos importantes, aunque todavía bajos, debido a la naturaleza química de la lignina kraft. La purificación del precipitado y la búsqueda de catalizadores adecuados pueden mejorar las expectativas del proceso.

14.- El tratamiento de precipitación que se propone (seguido o no de oxidación) puede resultar una solución a algunos problemas que se plantean en ocasiones en las fábricas de pasta, tales como:

- Aumentos de producción que están limitados por la carga de la caldera de recuperación.
- Deslignificación a índices Kappa más bajos, que permitirían reducir los costes de blanqueo y los compuestos organoclorados en los efluentes. Supone también un aumento de la carga que soportaría la caldera de recuperación.
- Posibilidad de depurar las lejjas residuales en aquellos casos (como en la producción de pasta semiquímica) en los que la combustión de las lejjas no es siempre viable.
- Aprovechamiento de la lignina, como polímero o para su transformación a productos químicos de alto valor añadido.

En base a las conclusiones del trabajo, se ha considerado de interés señalar algunos aspectos del mismo que podrían ser objeto de futuros estudios. La precipitación de lejjas negras kraft con disoluciones alcohol-calcio debe ampliarse a lejjas negras de procesos de obtención de pastas semiquímicas, de menor contenido en sólidos y que, por este motivo son, en ocasiones, difíciles de tratar. En esta dirección ya se han efectuado algunos ensayos preliminares que mostraron resultados positivos. Deben continuarse los trabajos dirigidos a conseguir la reducción de la carga contaminante de los efluentes para determinar la influencia del anión que acompaña al calcio, sobre algunos parámetros, especialmente la DQO. La medida de la carga contaminante debe completarse con ensayos de toxicidad que complementen a los ya realizados. En cuanto a la oxidación de la alcali-lignina, se deben buscar catalizadores que ofrezcan una gran selectividad hacia la obtención de los aldehídos fenólicos y que mejoren los rendimientos actuales. Por último, se deja abierta la posibilidad de que las sales de cobalto ensayadas como catalizadores, puedan favorecer reacciones de deslignificación hacia productos de bajo peso molecular, lo que resultaría de interés para otros

aspectos de la industria pastera como la deslignificación sin compuestos de azufre, el blanqueo sin compuestos de cloro y el aumento del carácter hidrofílico de la lignina en pastas de alto rendimiento.

6.- NOMENCLATURA

6.- NOMENCLATURA

ald	Aldehído.
arm	Aromático.
A	Absorbancia.
ACT	Acetona.
ACG	Acetoguyacona.
ACS	Acetosiringona.
Alc	Alcohol.
Ap	Area de pico en los cromatogramas.
AS	Acido siríngico. Concentración de ácido siríngico (g/l).
AV	Acido vainillínico. Concentración de ácido vainillínico (g/l).
Cat	Catalizador
CEN	Contenido en Cenizas (g/100 g muestra seca).
COT	Carbono Orgánico Total en el filtrado libre de alcohol (mg/l).
DQO	Demanda Química de Oxígeno en el filtrado libre de alcohol (mg/l).
ETA	Etanol.
ETG	Etilen glicol.
F	Volumen de Filtrado recogido (ml) por cada 100 ml de lejía negra tratados.
ISP	Isopropanol.

K_{acop}	Constante de velocidad de la reacción química de acoplamiento de radicales según se expresa en la ecuación [21].
K_{ox}	Constante de velocidad de la reacción química de oxidación de lignina por CuO según se expresa en la ecuación [22].
LIG	Contenido en Lignina (g/ 100 g muestra seca). Contenido en Lignina (g/ I _{LN}). En la ecuación [6]: concentración de lignina (ppm).
LIG_o	Lignina al inicio de la reacción de oxidación (g). Concentración de lignina al inicio de la reacción de oxidación (g/ I _{LN}).
LK	Lignina Kraft.
LN	Lejía Negra.
LS	Lignosulfonato.
MEC	Metil etil cetona.
MET	Metanol.
Mtox	Grupos Metoxilo. En la ecuación [8]: peso de metoxilos en la muestra (mg).
MWL	Iniciales de "milled wood lignin", lignina de madera molida.
NB	Nitrobenceno. Volumen de Nitrobenceno utilizado en la oxidación (ml/g de lignina).
P	Presión en el reactor (atmósferas).
Pi	Concentración de cualquiera de los productos de oxidación (g/l).
Pj	Concentración de cualquiera de los cuatro productos de oxidación analizados (V, S, AV, AS) (g/l).
PEN	Pentosanos (g/ 100 g muestra seca). Pentosanos (g/ I _{LN}).
PHB	p-hidroxi benzaldehído.
PM_N	Peso molecular del número medio.

PM_p	Peso molecular del peso medio.
Rad	Radical libre.
R_j	Rendimiento de cualquiera de los productos de oxidación analizados según expresa la ecuación [24] (g j/ 100 g LIG ₀).
S	Aldehído siríngico. Concentración de aldehído siríngico (g/l).
S_j	Selectividad de cualquiera de los productos de oxidación analizados según expresa la ecuación [25] (g j/ g V + S + AV + AS).
Salen	bis-(saliciliden) etilendiamina.
ST	Sólidos Totales precipitados (g). Sólidos Totales precipitados (g/ l _{LN}). En la ecuación [10]: Porcentaje (g/ 100 g sólidos iniciales).
t	Tiempo (minutos)
T	Temperatura de reacción (°C).
uc	Unidades de color.
UV	Ultravioleta.
v/v	Relación de volúmenes.
V	Vainillina. Concentración de vainillina (g/l).
V'	Volumen de muestra (ml) en la determinación de la DQO.
V_{acop}	Velocidad de la reacción química de acoplamiento de radicales según se expresa en la ecuación [21].
V_b	Volumen de sal de Mohr (ml) gastado para valorar el "blanco", en la determinación de la DQO.
V_f	Volumen (ml) de una disolución 0,025 N de dicromato potásico, gastados para valorar la disolución de sal de Mohr en la determinación de la DQO.

V_m	Volumen de sal de Mohr (ml) gastado para valorar la muestra, en la determinación de la DQO.
V_{ox}	Velocidad de la reacción química de oxidación de lignina por CuO según se expresa en la ecuación [22].
X	Conversión de la reacción, según se expresa en la ecuación [23] (g productos/g LIG _o). Conversión de la reacción, expresada en porcentaje (g productos/100 g LIG _o).

7.- BIBLIOGRAFÍA

7.- BIBLIOGRAFIA

- Adler, E.;** "Lignin chemistry. Past, present and future"; *Wood Science Technol.*; 11, 169-218 (1977)
- Adler, E., Marton, J. y Falkehag, I.;** *Acta Chem. Scand.*; 18, 1311 (1964)
- Alen, R., Patja, P. y Sjöström, E.;** "Carbon dioxide precipitation of lignin from pine kraft black liquor"; *Tappi*; 62, 11, 108-110 (1979)
- Alen, R., Moilanen, V.P. y Sjöström, E.;** "Potential recovery of hydroxy acids from kraft pulping liquors"; *Tappi J.*; febrero, 76-78 (1986)
- Alen, R. y Hartus, T.;** "UV Spectrophotometric determination of lignin from alkaline pulping liquors"; *Cellulose Chem. Technol.*; 22, 6, 613-618 (1988)
- Allan, G.G., Mauranen, P., Neogi A.N. y Peet, C.E.;** *Chem. & Ind.*; 623 (1969)
- Bland, D.E., Ho, G. y Cohen, W.E.;** *Australian J. Sci. Research Sec. A.*; 3, 642 (1950)
- Bland, D.E. y Menshun, M.;** "Determination of total lignin and polyphenol in eucalypt woods"; *Appita*; 25, 2, 110-115 (1971)
- Bratt, L.C.;** "Wood-derived chemicals: Trends in production in the U.S."; *Pulp and Paper*; 102-108 junio (1979)
- Brauns, F.E. y Brauns, D.A.;** "The chemistry of lignin"; Ed. Ac. Press N.Y.; p. 104 (1960)

Brauns, F.E. y Brauns, D.A.; "The Chemistry of lignin", Supplement volume. Academic Press Inc., (1960)

Bryan, C.C.; Patente EE. UU. 2.692.291, 19 de octubre (1954)

Caperos, A., Villar, J.C., Acuña, L. y Moral, A.; "Recuperación de leñías negras kraft"; *28º Congreso técnico sobre celulosa y papel*; Buenos Aires, Argentina, 30 noviembre- 5 diciembre (1992)

Caperos, A. y Villar, J.C.; "New chemical and biochemical integrated treatments for the valorization of extractives, carbohydrates and lignin from paper mills and forest waste into fine aromatics"; *Informe final del proyecto: MA1D-0001-E(A) INIA-CE*; (1990)

Chang, H.M. y Allan, G.G.; "Oxidation" en "Lignins"; Ed.: K.V. Sarkanen y C.H. Ludwig; Wiley (Interscience), New York; 436 (1971a)

Chang, H.M. y Allan, G.G.; "Oxidation" en "Lignins"; Ed.: K.V. Sarkanen y C.H. Ludwig; Wiley (Interscience), New York; 449 (1971b)

Chang, H.M. y Allan, G.G.; "Oxidation" en "Lignins"; Ed.: K.V. Sarkanen y C.H. Ludwig; Wiley (Interscience), New York; 445 (1971c)

Chang, H.M. y Allan, G.G.; "Oxidation" en "Lignins"; Ed.: K.V. Sarkanen y C.H. Ludwig; Wiley (Interscience), New York; 447 (1971d)

Chang, H.M. y Allan, G.G.; "Oxidation" en "Lignins"; Ed.: K.V. Sarkanen y C.H. Ludwig; Wiley (Interscience), New York; 443 (1971e)

Chang, H.M. y Allan, G.G.; "Oxidation" en "Lignins"; Ed.: K.V. Sarkanen y C.H. Ludwig; Wiley (Interscience), New York; 444 (1971f)

- Chohieva, M.M. y Nikitin, N.I.; *Zhur. Priklad. Khim.*; 30, 1820 (1957)**
- Clark, G.S.; "Vanillin"; *Perfumer and Flavorist*; 15, 45-54 marzo-abril (1990)**
- Cohen, W.E.; *4th Meeting Technol. Comm. Wood Chem.*; Bruselas p.156 (1949)**
- Cooper, H.B.H. y Rossano, A.T.; "Black liquor oxidation with molecular oxygen in a plug flow reactor"; *Tappi*; 56, 6, 100-103 (1973)**
- Csellak, W.R.; *Tappi*; 34, 472 (1951)**
- Dardelet, S., Froment, P., Lacoste, N. y Robert, A.; "Aldehyde syringique. Possibilités de production à partir de bois feuillus"; *Atip*; 39, 5, 267-274 (1985a)**
- Dardelet, S., Froment, P., Lacoste, N. y Robert, A.; "Vanilline et aldehyde syringique. Stabilité à l'oxydation en milieu alcalin par l'oxygène"; *Atip*; 39, 7, 369-376 (1985b)**
- Davis, R.F., Reaville, E.T., Peniston, Q.P. y McCarty, J.L.; *J. Am. Chem. Soc.*; 77, 2495 (1955)**
- Dence, C.W., Gupta, M.K. y Sarkanen, K.V.; *Tappi*; 45, 29 (1962)**
- Eckert, R.C., Chang, H.M. y Tucker, W.P.; *Tappi*; 56, 6, 134 (1973)**
- Fisher, F., Schrader, H. y Treibs, W.; *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle*; 5, 221 (1920)**
- Fisher, F., Schrader, H. y Friedrich, A.; *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle*; 6, 1 (1921)**
- Fisher y col.; Patente EE. UU. 2.576.752, 27 de noviembre (1951)**

- Forss, K. y Fuhrmann, A.; "Karatex- the lignin-based adhesive for plywood, particle board and fibre board"; *Paperi ja Puu*; 58, 11, 817-824 (1976)
- Fries, S.L., Soloway, A.H., Morse, B.K. e Ingersoll, S.C.; *J. Am. Chem. Soc.*; 74, 1305 (1952)
- Fukuda, Y.; *Bull. Inst. Chem. Research*; 21, 74 (1950)
- Gierer, J.; "The reactions of lignin during pulping"; *Svensk Papperstidn.*; 73, 571-596 (1970)
- Gierer, J. y Ljunggren, S.; "The reactions of lignin during sulfate pulping. Part 17. Kinetic treatment of the formation and competing reactions of quinone methide intermediates". *Svensk Papperstidning*; 17, 503-512 (1979a)
- Gierer, J. y Ljunggren, S.; "The reactions of lignin during sulfate pulping. Part 16. The kinetics of the cleavage of β -aryl ether linkages in structures containing carbonyl groups". *Svensk Papperstidning*; 3, 71-81 (1979b)
- Gierer, J. y Noren, I.; *Acta Chem. Scand.*; 16, 1976 (1962)
- Gionola, G. y Meybeck, J.; *Assoc. Tech. Ind. Papetière*; 1, 25 (1960)
- Girardin, M. y Metche, M.; "Microdosage rapide des proouplements alkoxyles par chromatographie en phase gezeuse. aplicacion à la lignine"; *J. of Chromatography*; 264, 155-158 (1983)
- Glasser, W.G.; "Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies"; *Forest Products Journal*; 31, 3, 24-29 (1981)

- González, C., Álvarez, R. y Coca, J.;** "Nitrogenous humic fertilizers by ammoniation of humic material obtained from kraft black liquors"; *Water Air and Soil Pollution*; 61, 191-199 (1992a)
- González, C., Álvarez, R. y Coca, J.;** "Use of kraft black liquors from a pulp mill for the production of soil conditioners"; *Waste Management & Research*; 10, 195-201 (1992b)
- Grace, T.M., Sachs, D.G. y Grady, H.D.;** "Determination of the inorganic composition of alkaline black liquors"; *Tappi*; 60, 4, 122-125 (1977)
- Harris, J.F., Saeman, J.F. y Locke, E.G.;** "Wood as a raw material" en "The chemistry of wood"; Ed. B.L. Browning, p. 578 (1981)
- Hatakeyama, H., Nakano, J. y Migita, N.;** *J. Chem. Soc. Japan*; 68, 972 (1965)
- Hedges, J.I. y Ertel, J.R.;** "characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products"; *Anal. Chem.*; 54, 2, 174-178 (1982)
- Higuchi, T.;** *J. Biochem. (Tokyo)*; 45, 675 (1958)
- Hill, M. y Fricke A.L.;** "Ultrafiltration studies on a kraft black liquor"; *Tappi J.*; 67, 6, 100-103 (1984)
- Hirose, S., Kasuga, K. y Hatakeyama, H.;** "Alkali-oxygen degradation of lignin catalyzed by cobalt (III)"; *J. Japan. Tappi*; 60, 12, 1151-1156 (1985)
- Husband, R.M., Logan, C.D. y Purves, C.B.;** *Can. J. Chem.*; 33, 68, 82 (1955)
- Ishikawa, H.;** *J. Japan Forestry Soc.*, 35, 363 (1953)

- Ishikawa, H., Okubo, K., Oki, T. y Watanabe, J.; *J. Japan. Tappi*; 19, 393 (1965)
- Ishikawa, H., Oki, T. y Okubo, K.; *J. Japan. Tappi*; 20, 435 (1966)
- Ishikawa, H. y Nakayima, T.; *J. Japan Forestry Soc.*, 36, 104, 130 (1954)
- Jain, R.K., Gupta, A., Kulkarni, A.G. y Pant R.; "New approach to recovery of chemicals from bagasse pulping liquors"; *IPPITA*; 2, 3, 4-10 (1990)
- Jantunen, E., Lindholm, G., Lindroos, C.M., Paavola, A., Parkkonen, U., Pusa, R. y Söderström, M.; "The effluent-free newsprint mill"; *Paperi ja Puu*; 74, 1, 41-44 (1992)
- Kaar, W.E. y Brink, D.L.; "Simplified analysis of acid soluble lignin"; *J. Wood Chem. Technol.*; 25, 6, 467-472 (1991)
- Kagawa, S.; "Studies on the utilization of alkali lignin (Part 2). On the preparation of vanillin by alkali nitrobenzene oxidation"; *Japan. Tappi*; 8, 424-428 (1970)
- Kagawa, S. y Rokugawa, M.; "Studies on the utilization of alkali lignin (Part 3). On the preparation of vanillin by air oxidation"; *Japan. Tappi*; 10, 506-511 (1971)
- Kavanagh, K.R. y Pepper, J.M.; *Can. J. Chem.*; 33, 24 (1955)
- Kim, H., Hill, M.K. y Fricke, A.L.; "Precipitation of kraft lignin from black liquor"; *Tappi J.*; 112-116 diciembre (1987)
- Kinoshita, Y., Oki, T. e Ishikawa, H.; *J. Japan. Wood Res. Soc.*; 13, 319 (1967)

- Kirk-Othmer; "Encyclopedia of chemical technology" 3ª ed.; John Wiley and Sons; vol. 23, 439-461 (1983)
- Kirkman, A.G., Gratzl, J.S. y Edwards, L.L.; "Kraft lignin recovery by ultrafiltration: economic feasibility and impact on the kraft recovery system"; *Tappi J.*; 110-114 mayo (1986)
- Kratzl, K., Buchtela, K., Gratzl, J., Zauner, J. y Ettinghausen, O.; *Tappi*; 45, 113 (1962)
- Kratzl, K., Gratzl, J.S. y Claus, P.; *Advances in Chem. Series*; 59, 157, (1966)
- Kratzl, K., Schafer, W., Claus, P., y Gratzl, J.S. y Schilling, P.; *Monatsh. Chem.*; 98, 891, (1967)
- Kratzl, K., Claus, P., Lonsky, W. y Gratzl, J.S.; *Wood science and technol.*; 8, 35, (1974)
- Kreitsberg, Z.N., Odincovs, P.N. y Sobolevski, C.A.; *Voprosy Lesokhim. Khim. Drevesiny Trudy Inst.*; 12, 213 (1957)
- Lachenal, D.; "Mécanismes réactionnels des constituants du bois au cours des cuissons soude oxygène. Synthèse bibliographique"; *Atip*; 30, 6, 203-212 (1976)
- Lai, Y.Z. y Sarkanen, K.V.; *Tappi*; 51, 449 (1968)
- Lautsch, W., Plankenhorn, E. y Klink, F.; *Z. Angew. Chem.*; 53, 450 (1940)
- Leopold, B.; *Acta Chem. Scand.*; 5, 1393 (1951)

Leopold, B.; *Svensk Kem. Tid.*; 64, 1 (1952a)

Leopold, B.; *Acta Chem. Scand.*; 6, 55 (1952b)

Leopold, B.; *Svensk Papperstidn.*; 55, 816 (1952c)

Leopold, B. y Malmström, I.L.; *Acta Chem. Scand.*; 5, 936 (1951)

Lin, S.U. y Detroit, W.J.; "Wood chemistry symposium"; Estocolmo, 4, 44 (1981)

Loufti, H., Blackwell, B. y Uloth, V.; "Lignin recovery from kraft black liquor: preliminary process design"; *Tappi J.*; 203-210 enero (1991)

Lundquist, K. y Kirk, T.K.; "Fractionation-purification of an industrial kraft lignin"; *Tappi*; 63, 1, 80-82 (1980)

Lyons, J.E.; "Catalytic oxidation of hydrocarbons in the liquid phase" en "Applied industrial catalysis. Vol 3"; Ed. B.E. Leach; Academic Press, Orlando; 131 (1984)

Maekawa, E., Ichizawa, T. y Koshijima, T.; "Evaluation of the acid-soluble lignin determination in analyses of lignin by the sulfuric acid method"; *J. Wood Chem. Technol.*; 9, 4, 549-567 (1989)

Martínez, A.T., González, A.E., Prieto, A., González-Vila, F.J. y Fründ, R.; "p-hydroxyphenyl:guayacyl:syringyl ratio of lignin in some Austral hardwoods estimated by CuO-oxidation and solid-state NMR"; *Holzforschung*; 45, 4, 279-284 (1991)

Matsumae, T., Ishikawa, H., Hara, S. y Kitaura, S.; *Repts. Research Inst. Sci. & Ind.*; 3, 17 (1951)

Meister, G. y col.; *Lenzinger Ber.*; 71, 48, diciembre (1990)

Monzie-Guillemet, D., Raoux, H. y Monzie, P.; "Fractionnement et dosage des constituants organiques des liqueurs noires"; *Chimie et biochimie de la lignine, de la cellulose et des hémicelluloses*, Symposium international de Grenoble, 191-211 julio (1964)

Moral, A., Villar, J.C., Caperos, A. y Acuña, L.; "Precipitación de lejías negras kraft con alcoholes como alternativa a la acidificación"; *Congreso Forestal Español*, 14/18 junio, Lourizán, España (1993)

Murphy, R.A., Kahehi, K. y Sarkanen, K.V.; *Tappi*; 44, 465 (1961)

Norin, T.; *Svensk Papperstidn.*; 74, 22, 767 (1971)

Obst, J.R. y Landucci, L.L.; "The syringyl content of softwood lignin"; *J. of Wood Chemistry and Technology*; 6, 3, 311-327 (1986)

Odincovs, P. y Kreicberga, Z.; *Voprosy Leosokhim. Khim. Drevesiny Trudy Inst.*; 6, 51, 63 (1953)

Pearl, I.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 64, 1429 (1942)

Pearl, I.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 71, 2196 (1949)

Pearl, I.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2309 (1950)

Pearl, I.A., Beyer, D.L. y Whitney, D.; "Studies on the chemistry of aspenwood. XV. Further studies on the oxidation of aspen lignosulfonates with alkaline cupric and silver oxide"; *Tappi*; 44, 7, 479-484 (1961)

Pearl, I.A.; "Waste product use helps paper industry control pollution"; *Environmental Science and Technology*; 2, 9, 676-681 (1968)

Pearl, I.A.; "Utilization of by-products of the pulp and paper industry"; *Tappi*; 65, 5, 68-73 (1982)

Pearl, I.A. y Beyer, D.L.; *Tappi*; 33, 11, 544 (1950)

Pearl, I.A. y Beyer, D.L.; "Studies on the chemistry of aspenwood. IV. Oxidation of aspen lignosulfonates with alkaline cupric and silver oxide"; *Tappi*; 42, 9, 800-804 (1959)

Pearl, I.A. y Beyer, D.L.; *Forest Prod. J.*; 11, 442 (1961)

Pearl, I.A. y Beyer, D.L.; *Advances in Chem. Series*; 59, 145 (1966)

Pepper, J.M., Casselman, B.W. y Karapally, J.C.; *Can. J. Chem.*; 45, 3009 (1967)

Pepper, J.M. y Karapally, J.C.; "Lignin and related compounds. IV. alkaline cupric oxidation of spruce protolignin". *Pulp and Paper Magazine of Canada.*; 73, 9, 88-93 (1972)

Pew, J.C.; *J. Am. Chem. Soc.*; 77, 2831 (1955)

Poljak, A.; *Angew. Chem.*; 60, 45 (1948)

Poljak, A.; *Holzforschung*; 50, 31 (1951)

Poljak, A.; *Angew. Chem.*; 66, 302 (1954)

Pushkareva, Z.V. y Grigorev, A.D.; *Ref. Zh. Khim.*; 23, 479 (1958)

Richtzenhain, H. y Alfredson, B.; *Acta Chem. Scand.*; 7, 1177 (1953)

Rieche, A. y Redinger, L.; Patente Alemana (Este) 24.060 (1962)

Rojas, O. y Salager, J.L.; "Surface activity of bagasse lignin derivatives found in the spent liquor of soda pulping plants"; *Tappi J.*; 77, 3, 169-174 (1994)

Russell, G.A.; "Peroxide reaction mechanisms"; Ed. J.O. Edwards; John Wiley and Sons, New York, p.107 (1962)

Sakai, K. y Kondo, T.; *J. Japan. Wood Res. Soc.*; 12, 57 (1966)

Salomon, P.; "Production de syringaldéhyde à partir de la lignina de liqueurs résiduales de cuissons kraft de bois feuillus"; DEA Génie Chimique; INP Grenoble (1979)

Sarkanen, K.V., Kahehi, K., Murphy, R.A. y White, H.; *Tappi*; 45, 24 (1962)

Sarkanen, K.V.; "Wood lignins" en "The chemistry of wood"; Ed. B.L. Browning, p. 258-268 (1981)

Sarkanen, K.V. y Suzuki, J.; *Tappi*; 48,459 (1965)

Schrader, H.; *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle*; 5, 276 (1920)

Schulz, L. Patente Alemana 693.350 (1940)

Schultz, T.P. y Fisher, T.H.; "Mechanistic studies on the oxidative cleavage reaction of simple lignin model compounds"; *Tappi J.*; 223-227 septiembre (1989)

- Sjöström, E.; "Wood chemistry. Fundamentals and applications"; Ed. Academic Press, Inc.; p.128 (1981a)
- Sjöström, E.; "Wood chemistry. Fundamentals and applications"; Ed. Academic Press, Inc.; p.201 (1981b)
- Sjöström, E.; "Wood chemistry. Fundamentals and applications"; Ed. Academic Press, Inc.; p.142 (1981c)
- Söderhjelm, L.; "Viscosity of strong black liquor"; *Paperi ja Puu*; 68, 9, 642-652 (1986)
- Soila, R., Lehtikoski, D. y Virkola, N.E.; *Svensk Papperstidn.*; 65, 632 (1962)
- Sokolova, A.A., Baranova, N.A. y Nazareva, E.V.; *Gidroliz. Lesokhim. Prom.*; 10, 3, 6 (1957)
- Tachi, I. y Urano, N.; *J. Agr. Chem. Soc. Japan*; 28, 591 (1954)
- Trinh, D.T.; "Measurement of lignin in kraft pulping liquors using an automatic colorimetric method"; *J. Pulp and Paper Science*; 14, 1, J19-22 (1988)
- Uloth, V.C. y Wearing, J.T.; "Kraft lignin recovery: acid precipitation versus ultrafiltration. Part I: Laboratory test results"; *Pulp and paper Canada*; 90, 9, 67-71 (1989)
- Van Zyl, J.D.; "Notes on the spectrophotometric determination of lignin in wood samples"; *Wood Science and Technology*; 12, 4, 251-259 (1978)

- Venter, J.S.M. y Van der Klashort, G.H.; "The recovery of by-products and pulping chemicals from industrial soda bagase spent liquors"; *Tappi J.*; marzo, 127-132 (1989)
- Villar, J.C., Caperos, A., Moral, A. y García-Ochoa, F.; "Precipitation of kraft black liquors with alcohol-calcium solutions"; *6th Mediterranean Congress on Chemical Engineering*, 18/20 October, Barcelona, Spain (1993a)
- Villar, J.C., Caperos, A., Moral, A. y Acuña, L.; "Precipitation of kraft lignin"; *Chemical Industry and Environment*, 2/4 June, Gerona, Spain (1993b)
- Wacek, A.V. y Kratzl, K.; *J. Polymer Sci.*; 3, 539 (1948)
- Whalen, D.M.; "A simple method for precipitating easily filterable acid lignin from kraft black liquor"; *Tappi*; 58, 5, 110-112 (1975)
- Yasunaga, A., Takeuchi, H., Meguro, S. e Imamura, H.; "Oxygen-alkali cooking in presence of cobalt complex. Effects of agitation rate on the delignification of white birch asplund pulp"; *J. Japan. Tappi*; 62, 4, 342-348 (1987)