



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Tratamiento de residuos de agave de la industria tequilera
mediante procesos de oxidación avanzada con ozono para
elaborar pasta de papel.**

T E S I S

Que para obtener el grado de

Maestro en Ciencias e Ingeniería Ambientales

P R E S E N T A

Ing. Gerardo Pérez Bravo

ASESORA DE TESIS

Dra. Clementina Rita Ramírez Cortina

Ciudad de México, septiembre de 2016

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco, por permitirme realizar mis estudios de maestría y efectuar la experimentación del presente proyecto de investigación en sus instalaciones.

A la Dra. Clementina Rita Ramírez Cortina por su amistad, darme la oportunidad de trabajar con ella y asesorarme de la mejor manera en el desarrollo de la tesis.

A la Química Carmen Olmedo Badía, experta en producción de papel del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) del Instituto Politécnico Nacional, por su invaluable aportación y asesoría en el desarrollo y conclusión del proyecto de investigación.

Al Químico Industrial Jorge Gabriel Fuentes Martínez, docente del Departamento de Madera, Celulosa y Papel de la Universidad de Guadalajara, por enseñarme a elaborar papel artesanalmente con bagazo de agave mediante el proceso convencional de cocción con sosa.

A la Dra. Elizabeth Garfias García por su valiosa colaboración en la toma de imágenes del bagazo de agave con el Microscopio Electrónico de Barrido.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) por la beca otorgada para poder concluir mis estudios de maestría.

ÍNDICE

RESUMEN	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUCCIÓN	10
2. JUSTIFICACIÓN	11
3. HIPÓTESIS	11
4. OBJETIVOS	12
5. MARCO TEÓRICO	13
5.1 AGAVE TEQUILERO	13
5.1.1 TEQUILA	14
5.1.2 PROCESO DE ELABORACIÓN DEL TEQUILA	15
5.1.3 BAGAZO DE AGAVE	18
5.2 OXIDACIÓN AVANZADA	19
5.3 PAPEL	24
5.4 FABRICACIÓN DE PASTA DE PAPEL	32
5.4.1 PROCESO KRAFT	33
5.4.2 PASTA DE SOSA	34
5.4.3 MÉTODO AL SULFITO	34
5.4.4 PASTA MECÁNICA	35
5.4.5 PASTA TERMOMECÁNICA	36
5.4.6 PASTA SEMIQUÍMICA	36
5.4.7 PASTA MECANO-QUÍMICA	36
5.5 TRATAMIENTOS POSTERIORES DE LA PASTA DE PAPEL	36
5.6 FABRICACIÓN DEL PAPEL	37
6. ESTADO DEL ARTE	40

6.1 ESTUDIOS DEL OZONO COMO AGENTE DESLIGNIFICANTE	40
6.2 ESTUDIOS DE MECANISMOS DE REACCIÓN	61
6.3 ESTUDIOS DEL BAGAZO DE AGAVE PARA FABRICAR PAPEL	62
6.4 ESTUDIOS DE OTROS RESIDUOS AGRÍCOLAS PARA FABRICAR PAPEL	63
6.5 ESTUDIOS DEL BAGAZO DE AGAVE PARA OTROS USOS	69
6.6 ESTUDIOS DE LA REACCIÓN DEL OZONO CON LA CELULOSA	70
7. METODOLOGÍA	71
7.1 MÉTODOS DE ANÁLISIS	71
7.2 TRATAMIENTO DEL BAGAZO DE AGAVE CON SOSA	75
7.3 TRATAMIENTO DEL BAGAZO DE AGAVE CON OZONO	76
7.4 REACTOR PARA OZONIZACIÓN DEL BAGAZO	79
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	80
8.1 ANÁLISIS DEL BAGAZO DE AGAVE DESMEDULADO (SIN TRATAMIENTO)	80
8.2 TRATAMIENTO DEL BAGAZO DE AGAVE CON SOSA	80
8.2.1 PRUEBA CON SOSA EN AUTOCLAVE	80
8.2.2 PRUEBA CON SOSA A REFLUJO	82
8.3 TRATAMIENTO DEL BAGAZO DE AGAVE CON OZONO	82
8.3.1 PRUEBAS PRELIMINARES	82
8.3.2 EXPERIMENTACIÓN PRINCIPAL	85
8.4 OBSERVACIONES AL MICROSCOPIO	89
8.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	101
9. CONCLUSIONES	107
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

ÍNDICE DE TABLAS Y GRÁFICAS

TABLAS:

Tabla I. Iniciadores, promotores e inhibidores de la descomposición del ozono en agua	23
Tabla II. Pruebas para identificar la calidad del papel	40
Tabla III. Composición química del bagazo de agave “desmedulado”	80
Tabla IV. Algunas propiedades del papel elaborado con bagazo de agave mediante el proceso convencional con sosa	81
Tabla V. Resultados con el método convencional 25 % NaOH y 4 h de ebullición	82
Tabla VI. Resultados de las pruebas preliminares con ozonador “A”	83
Tabla VII. Resultados de las pruebas preliminares con ozonador “B”	84
Tabla VIII. Resultados de las pruebas preliminares con ozonador “C”	84
Tabla IX. Resultados a diferente pH inicial	85
Tabla X. Reducción de peso (%) vs. pH inicial con 18 mg O ₃ /g de bagazo	85
Tabla XI. Resultados a pH 7.5 inicial y 360 mg O ₃ (4 h)	87
Tabla XII. Resultados con 25 % NaOH y 360 mg O ₃ (4 h)	87
Tabla XIII. Relación mg de O ₃ que reaccionó/g de bagazo que reaccionó	88

GRÁFICAS:

Gráfica 1. Efecto del pH inicial en la composición del bagazo	86
---	----

ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS Y FIGURAS

FOTOGRAFÍAS:

Fotografía 1. Muestra de bagazo de agave	19
Fotografía 2. Análisis de lignina	73
Fotografía 3. Autoclave	75
Fotografía 4. Pila holandesa	76
Fotografía 5. Reactor de ozonización	79
Fotografía 6. Hojas de papel elaboradas con bagazo de agave	81
Fotografía 7. Bagazo sin tratamiento (ME)	90
Fotografía 8. Bagazo 270 mg ozono a pH 2.57 (ME)	90
Fotografía 9. Bagazo 270 mg ozono a pH 5.7 (ME)	90
Fotografía 10. Bagazo 270 mg ozono a pH 12.14 (ME)	91
Fotografía 11. Bagazo 360 mg ozono con 25 % NaOH (ME)	91
Fotografía 12. Bagazo 4 h ebullición 25 % NaOH sin O ₃ (ME)	92
Fotografía 13. Bagazo cocción NaOH 2 h en autoclave (ME)	92
Fotografía 14. Bagazo original sin tratamiento (MO)	93
Fotografía 15. Bagazo desmedulado sin tratamiento (MO)	93
Fotografía 16. Bagazo 270 mg ozono a pH 2.57 (MO)	93
Fotografía 17. Bagazo 270 mg ozono a pH 5.7 (MO)	94

Fotografía 18. Bagazo 270 mg ozono a pH 12.14 (MO)	94
Fotografía 19. Bagazo 360 mg ozono con 25 % NaOH (MO)	95
Fotografía 20. Bagazo 4 h ebullición con 25 % NaOH sin ozono (MO)	95
Fotografía 21. Bagazo cocción 2 h con NaOH en autoclave (MO)	96
Fotografía 22. Bagazo original sin tratamiento (MEB)	96
Fotografía 23. Bagazo 270 mg ozono a pH 5.7 (MEB)	97
Fotografía 24. Bagazo 270 mg ozono a pH 2.57 (MEB)	98
Fotografía 25. Bagazo 270 mg ozono a pH 12.14 (MEB)	98
Fotografía 26. Bagazo 4 h ebullición con 25 % NaOH sin ozono (MEB)	99
Fotografía 27. Bagazo cocción 2 h con NaOH en autoclave (MEB)	99
Fotografía 28. Bagazo 4, 320 mg ozono con 6 % NaOH (MEB)	100
Fotografía 29. Muestras de bagazo después del tratamiento	100

FIGURAS:

Figura 1. Mecanismo Criegee	20
Figura 2. Estructura de la celulosa	24
Figura 3. Estructura de la hemicelulosa	25
Figura 4. Estructura de la lignina	26
Figura 5. Estructura en capas de la pared celular	31
Figura 6. Esquema de las barras de una pila holandesa	89
Figura 7. Transferencia de masa	105

RESUMEN

En el proceso de fabricación del tequila se obtiene un residuo proveniente del proceso de cocimiento y molienda de las cabezas de *Agave tequilana* Weber variedad azul. Este residuo, conocido como bagazo de agave, es producido a razón de entre 55 y 60 kilogramos por litro de tequila elaborado y su disposición final se realiza en tiraderos. En el año 2015 la producción total de tequila fue de 248.3 millones de litros, por lo tanto, se estima que se generaron entre 10.17 y 11.09 millones de toneladas de bagazo.

En este estudio se investigó la posibilidad de transformar dicho material de desecho en pasta de papel mediante un tratamiento de oxidación avanzada con ozono. En la parte experimental, a fin de conocer el proceso convencional de cocción con sosa en autoclave y comparar resultados con ozono, se elaboraron manualmente hojas de papel con el bagazo de agave mediante este método. Con el proceso de ozonización se llevaron a cabo pruebas preliminares para evaluar la remoción de lignina. En la etapa principal de la experimentación con ozono se determinó el pH al cual se obtiene la máxima reducción de lignina, efectuando ozonizaciones al bagazo de agave a diferentes valores de pH (2.5 a 12), manteniendo constante las demás variables, asimismo se analizó el contenido de celulosa y hemicelulosa en cada experimento. Con el pH ya definido se efectuó una ozonización incrementando el tiempo de reacción. La máxima reducción de lignina que se logró con el ozono fue del 38.67 %, en una de las pruebas preliminares. También se realizó una prueba de tratamiento del bagazo con sosa al 25 % a ebullición con reflujo, así como una prueba de ozonización con NaOH al 6 %. Se tomaron imágenes del bagazo con microscopio estereoscópico, microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido, en donde no se observó ninguna diferencia significativa entre el bagazo original y el bagazo ozonado, en contraste, en el bagazo tratado únicamente con sosa se apreció la liberación de las fibras.

Como conclusión general, el proceso de ozonización permite disminuir el contenido de lignina en el bagazo de agave, pero no se llega a ablandar lo suficiente para poder separar las fibras individuales para obtener la pasta de papel en un proceso de refinación en una pila holandesa y, de esta manera, estar en posibilidades de elaborar hojas de papel.

ABSTRACT

Tequila manufacturing process gets a residue from heads of *Agave tequilana* Weber blue variety cooking and milling process. This residue, known as agave bagasse, is produced at a rate of between 55 and 60 kilograms per liter of tequila produced and final disposal is carried out in landfills. In 2015 tequila total production was 248.3 million litres, therefore, it is estimated that they were generated between 10.17 and 11.09 million tons of bagasse.

In this study investigated the possibility of transforming such waste material in pulp through an advanced oxidation treatment with ozone. In experimental part, in order to know the cooking conventional process with soda in autoclave and compare results with ozone, were made manually paper sheets with agave bagasse through this method. With ozonization process preliminary tests were conducted to evaluate lignin removal. On experimentation main stage with ozone it was determined the pH which gives the maximum lignin reduction, making agave bagasse ozonizations at different pH values (2.5 to 12), keeping the rest variables constant, also it was analysed each experiment cellulose and hemicellulose content. With the defined pH was made an ozonization by increasing reaction time. The maximum lignin reduction which was achieved with ozone was 38.67 %, in one of the preliminary tests. A bagasse treatment test with 25 % soda boiling with reflux and a ozonization test with 6 % NaOH were performed too. Bagasse images with stereoscopic microscope, optical microscope and scanning electronic microscope were taken, where not observed any significant difference between original bagasse and ozonated bagasse, on the other hand, in bagasse treated only with soda showed fibers release.

As a general conclusion, ozonization process allows to reduce lignin content of agave bagasse, but did not get softened enough to can separate individual fibers to obtain pulp in a hollander beater refining process, in this way, be able to produce paper sheets.

1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de elaboración del tequila se desecha un residuo proveniente del cocimiento y molienda de las cabezas de *Agave tequilana* *Weber* variedad *azul*. Este residuo, conocido como bagazo de agave, es producido a razón de entre 55 y 60 kilogramos por litro de tequila elaborado. En el año 2015 la producción total de tequila fue de 248.3 millones de litros, por lo tanto, se estima que se generaron entre 10.17 y 11.09 millones de toneladas de bagazo. Debido a las grandes cantidades de bagazo de agave producidas y su alto contenido de humedad (80 %) su transporte, aprovechamiento, confinamiento o tratamiento se dificultan. Ello ha provocado tiraderos clandestinos o incorporaciones inadecuadas a campos agrícolas, con los consiguientes riesgos de favorecer problemas fitosanitarios posteriores, promover alteraciones negativas a la fertilidad de los suelos y ocasionar contaminación ambiental por lixiviados. Adicionalmente, el contenido de azúcares remanentes es suficiente para la infestación por hongos y levaduras fermentadores, lo que genera malos olores y productos indeseables, siendo también un excelente hospedero para plagas (insectos y roedores) y enfermedades de plantas (Rodríguez et al., 2010).

La preparación de la pulpa para la elaboración de papel se produce con la separación química o mecánica de las fibras de la madera. La pulpa química se obtiene con la remoción de la lignina, que es uno de los componentes de la madera, mediante diferentes procesos químicos.

Diversos estudios que se han realizado han demostrado el potencial uso de los procesos de oxidación avanzada con ozono para la deslignificación, al obtener altos porcentajes de reducción de lignina en sus investigaciones, por tal motivo, en la presente tesis se estudió la aplicación de los procesos de oxidación avanzada con ozono para la remoción de la lignina del bagazo de agave de la industria tequilera, con la finalidad de obtener pulpa para la producción de papel.

2. JUSTIFICACIÓN

Como ya se mencionó, el bagazo de agave de la industria tequilera se genera en grandes cantidades, obteniéndose a razón de entre 55 y 60 kilogramos por litro de tequila elaborado, por ejemplo, en el año 2015 se estima que se obtuvieron entre 10.17 y 11.09 millones de toneladas; lo cual ha provocado tiraderos clandestinos. Este residuo agroindustrial puede tardar años en reintegrarse al medio ambiente.

Si se logra el aprovechamiento de este material de desecho en la producción de pasta de papel, al mismo tiempo que se evitaría que el bagazo de agave se disponga inadecuadamente en tiraderos clandestinos, se contribuiría con la reducción de la deforestación de los bosques. Como es bien sabido, la deforestación de los bosques provoca la erosión y desertificación de los suelos, pérdida de biodiversidad y deslave de cerros. Es uno de los factores que provocan el calentamiento global y cambio climático, toda vez que, al desaparecer los bosques, dejan de captar el bióxido de carbono atmosférico que necesitan para la fotosíntesis.

3. HIPÓTESIS

La aplicación de procesos de oxidación avanzada con ozono puede transformar el bagazo de agave de la industria del tequila en materia prima para elaborar pasta de papel, al reducir su contenido de lignina, sin la generación de subproductos tóxicos o agresivos al medio ambiente, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Por sus características de ser un material fibroso, por su alto contenido de celulosa, relativamente bajo contenido de lignina y por su abundancia, puede ser aprovechado para tal fin.

4. OBJETIVOS

▶ **Objetivo General**

Proponer un método alternativo, que utiliza procesos de oxidación avanzada con ozono a fin de elaborar materia prima para obtener pasta de papel, al reducir el contenido de lignina en el bagazo de agave de la industria del tequila.

▶ **Objetivos específicos**

- 1) Caracterizar la composición del bagazo de agave, en la muestra procedente de diversas fábricas de tequila.
- 2) Evaluar la eficiencia del proceso de oxidación avanzada con ozono como método alternativo para reducir el contenido de lignina en el bagazo de agave, a diferentes valores de pH y con diferentes tiempos de tratamiento, mediante el análisis de la composición química del producto obtenido en cada experimento y la composición original.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 AGAVE TEQUILERO

El agave tequilero forma parte de la familia Agavaceae, que es endémica de América y se distribuye en el sur de Canadá, México, Centroamérica, norte de Sudamérica e islas del Caribe. Esta familia ha tenido constantes cambios en su clasificación, algunos autores no la consideran necesaria y otros disgregan a sus miembros en otras familias, como las liliáceas y las amarilidáceas. Estudios recientes acerca de su origen y parentesco con otras plantas concuerdan en que la familia Agavaceae puede estar representada por dos subfamilias, la de las yucas (*Yuccoideae*) y la de los agaves (*Agavaceae*). La mayor riqueza y diversidad de agaváceas se encuentra en México, pues 75 % de sus variedades botánicas (especies, subespecies, variedades y formas), también llamadas *taxa*, están representadas en nuestro país (Valenzuela, 2003).

En griego, agave, agavus, significa “admirable”, y fue a partir de la especie *Agave americana* que Carlos Linneo describió el género en 1753. Su centro de origen se localiza en México, pues en esta región se encuentra la mayor variabilidad y número de especies. En la actualidad se reconocen 136 especies, 26 subespecies, 29 variedades y 7 formas para la parte continental de Norteamérica. Los usos que dieron los indígenas antillanos a los agaves fueron limitados en comparación con los que le dieron las culturas mesoamericanas (Valenzuela, 2003).

El *Agave tequilana* Weber, variedad azul

Con inflorescencia en forma de panícula, pocas veces vista por ser inhibida la floración, el agave tequilero pertenece al subgénero *Agave*. A su vez, se incluye en la sección *Rigidae* a la que pertenecen una gran cantidad de especies fibreras y mezcaleras de México y Centroamérica. Este grupo se reconoce fácilmente por la forma de sus hojas angostas y muy rígidas. Pertenecen a esta sección, además, las especies cultivadas para producir fibra como

el henequén (*A. fourcroydes*) y el espadín (*A. angustifolia*), utilizada para la elaboración de mezcal en Oaxaca (Valenzuela, 2003).

Los productores de agave azul del siglo XIX seleccionaron esta variedad por su menor ciclo de maduración, sus mejores características industriales y su mayor producción de vástagos. La selección de *Agave tequilana Weber* fue iniciada desde hace por lo menos cien años, según referencias bibliográficas de ese tiempo (Valenzuela, 2003).

5.1.1 TEQUILA

Según la Norma Oficial Mexicana (NOM-006-SCFI-2012, Secretaría de Economía) es una *“bebida alcohólica regional obtenida por destilación de mostos, preparados directa y originalmente del material extraído, en las instalaciones de la fábrica de un Productor Autorizado la cual debe estar ubicada en el territorio comprendido en la Declaración, derivados de las cabezas de Agave de la especie tequilana weber variedad azul, previa o posteriormente hidrolizadas o cocidas, y sometidos a fermentación alcohólica con levaduras, cultivadas o no, siendo susceptibles los mostos de ser enriquecidos y mezclados conjuntamente en la formulación con otros azúcares hasta en una proporción no mayor de 49 % de azúcares reductores totales expresados en unidades de masa, en los términos establecidos en la presente norma y en la inteligencia que no están permitidas las mezclas en frío. El Tequila es un líquido que puede tener color, cuando sea madurado, abocado, o añadido de un color específico”*.

En dicha norma se especifica que la única especie admitida es el *Agave tequilana Weber*, variedad *azul*, que haya sido cultivada y procesada dentro de la zona señalada en la denominación de origen, así mismo se hace referencia a que el término “tequila” se aplica a las dos categorías de la bebida: el 100 % de agave y el derivado de la mezcla de un mínimo de 51 % de azúcares de agave con otros azúcares. Esta bebida solamente se produce en un territorio protegido por la denominación de origen, que comprende todo Jalisco y algunos municipios de los estados de Guanajuato, Michoacán, Nayarit y Tamaulipas. El tequila es la única bebida con la denominación de origen del mundo cuya materia prima tarda más de siete años en cosecharse (Valenzuela, 2003).

5.1.2 PROCESO DE ELABORACIÓN DEL TEQUILA

El proceso industrial utilizado por las diferentes compañías tequileras es cada vez más especializado. Actualmente algunas buscan entrar al registro de normas internacionales (ISO 9000) para asegurar la calidad y desarrollan nuevos productos. A continuación se describe brevemente el proceso industrial (Valenzuela, 2003):

Obtención de mieles

Para extraer las mieles del agave es necesaria la conversión de los polisacáridos de la cabeza en moléculas de azúcares más simples que puedan ser metabolizadas por las levaduras que realizan la fermentación. Para obtener estas mieles, o mostos como también suele llamárseles, se cuece a vapor la materia prima molida o sin moler y se exprime agregando agua a presión al bagazo; éste, sale del proceso industrial después de este procedimiento con una cantidad insignificante de azúcares.

Cocimiento y molienda

El cocimiento se realiza siempre con vapor de agua a presión ya sea en los tradicionales hornos de mampostería o en las modernas autoclaves. El tiempo de cocimiento es más largo en hornos antiguos (48 horas) que en autoclaves (12 horas). La cocción tiene la finalidad de hidrolizar azúcares complejos como la inulina -una forma de almidón- en azúcares como fructuosa y sacarosa, fácilmente fermentables. El agave puede someterse a cocción fraccionado en pequeñas partes por medio de cuchillas, por mitades de cabeza o en cabezas enteras. Generalmente se cuecen las mitades de cabeza, que son partidas manualmente con hachas. Al terminar el cocimiento, el material cocido se transporta a molinos donde se corta en pequeños pedazos de algunos centímetros.

Extracción de mieles y residuos de bagazo

Para extraer las mieles del agave cocido se aplica agua a presión al bagazo y luego se exprime en bandas transportadoras. Las mieles son entonces separadas para continuar el proceso industrial, mientras que el bagazo exprimido sale del mismo. Entre **55 y 60 kilogramos de bagazo** son desechados en la producción de un litro de tequila, aunque esto

depende de cada empresa, pues los tipos de tequila que se elaboran (100 % de agave o mixtos) tendrán relación estrecha con la cantidad de bagazo producida.

Las mieles extraídas del agave cocido son captadas en depósitos y transportadas por tuberías a las tinas de formulación o de fermentación, según sea el caso. La formulación consiste en mezclar las mieles de agave con un preparado de otras mieles, en especial de la caña de azúcar, para posteriormente ser fermentadas. Las mieles para elaborar tequila 100 % de agave no requieren formulación y se dirigen directamente hacia la fermentación.

El bagazo se utiliza actualmente para el embalaje de loza, rellenar muebles y en la fabricación de adobes. Existen estudios experimentales sobre el uso de este material para elaborar aglomerados y producir combustibles y papel. Desde 1987, la Universidad de Guadalajara investiga el uso del bagazo tequilero como sustrato para la producción de setas (*Pleurotus ostreatus*), un hongo comestible. Se han obtenido buenos resultados, aunque lo fibroso del bagazo y su baja capacidad para absorber agua hace necesario mezclarlo con otros sustratos.

Fermentación

La fermentación es una parte muy importante del proceso industrial, en la que se transforman los azúcares en alcohol etílico, y otros productos en menores proporciones. Los depósitos de fermentación son grandes tinas de acero inoxidable que se llenan con las mieles, llamadas también mostos. A éstos se le agrega agua, levaduras y nutrientes para la fermentación. Las cepas de levadura son preparadas previamente y crecidas bajo condiciones controladas, para después multiplicarlas en grandes volúmenes. Las levaduras que se utilizan en la fermentación son del género *Saccharomyces*, y es la *S. cerevisiae* la especie comúnmente utilizada. Sin embargo, las cepas tequileras se pueden considerar diferentes por el adiestramiento y desarrollo que les da cada empresa tequilera. También son el secreto industrial de cada proceso.

El tiempo de fermentación varía de acuerdo con la temperatura ambiental, y ésta a su vez cambia con cada época del año. Sometida a bajas temperaturas en invierno, la fermentación se prolonga más de 24 horas. Este proceso tiene un desarrollo similar a la curva de

desarrollo de cualquier microorganismo, presentando al principio un crecimiento exponencial, una segunda fase linear y un último estadio de decrementos. Los productos de cualquier fermentación son alcohol etílico, bióxido de carbono, agua y energía que se desprende en forma de calor. El mosto en plena fermentación es efervescente, y el movimiento cesa cuando las levaduras terminan su trabajo. En ese momento finaliza el proceso y se acostumbra decir que el mosto está muerto, las levaduras han terminado la conversión de azúcares en alcohol etílico.

Destilación

Es el procedimiento por el cual los fermentos son separados, mediante calor y presión, en productos de riqueza alcohólica (tequila) y vinazas; estas últimas constituyen un producto de desecho. A las vinazas se les llama también lodos de fermentación y están compuestas por agua y levaduras principalmente. En la destilación los fermentos son transportados por tuberías a los alambiques de destilación, donde se calientan a altas temperaturas. La destilación se efectúa en alambiques de cobre o acero inoxidable, e incluso en torres de destilación continua. Los alambiques comunes constan de tres partes: la olla o caldera, donde se deposita el mosto para su calentamiento; la columna o capitel, que recoge y conduce los vapores, y el serpentín, en el que se enfrían los vapores y se convierten en líquidos.

Los puntos de ebullición de los diferentes compuestos y los diversos volúmenes y presiones del alambique ayudan a la separación de gases, que se condensan en productos de mayor riqueza alcohólica. En la elaboración del tequila son necesarias dos destilaciones, la primera llamada destrozamiento y la segunda, rectificación. Con la rectificación se incrementa la riqueza alcohólica y se eliminan los productos indeseables, obteniendo un producto de mayor pureza. Al tequila que se recibe del destrozamiento o primera destilación se le llama “tequila ordinario”, y el que termina la segunda destilación o rectificación es considerado ya como “tequila blanco”. Además de las vinazas, existen otros subproductos del inicio y final de la destilación conocidos como “cabezas” y “colas”, respectivamente. Estos productos son fuertes solventes orgánicos controlados en la calidad del tequila.

5.1.3 BAGAZO DE AGAVE

Como se mencionó anteriormente, en el proceso de fabricación del tequila se obtiene un residuo agroindustrial proveniente del proceso de cocimiento y molienda de las cabezas de *Agave tequilana Weber* variedad *azul*. Este residuo, conocido como bagazo de agave, es generado a razón de entre 55 y 60 kilogramos por litro de tequila elaborado, y representa un problema para las empresas tequileras por su disposición final. Por ejemplo, en el año 2015 la producción de tequila 100 % de agave fue de 118.9 millones de litros y 129.4 millones de litros de tequila con un mínimo de 51 % de azúcares de agave, haciendo un total de 248.3 millones de litros (Consejo Regulador del Tequila, 2016), por lo tanto, se estima que en el 2015 se generaron entre 10.17 y 11.09 millones de toneladas de bagazo.

Tradicionalmente, el bagazo de agave ha sido utilizado para la fabricación de ladrillos y colchones, pero por los grandes volúmenes generados, éste representa un impacto ambiental negativo cuando no se le da un manejo adecuado. Es por eso la importancia de realizar un tratamiento de ese residuo previo a darle destino final, ya que la cantidad de azúcares y alcoholes que el mismo contiene, genera un desequilibrio ecológico a los suelos, subsuelos y mantos freáticos (Secretaría del Medio Ambiente y Desarrollo Territorial del Gobierno de Jalisco, 2014).

El bagazo está compuesto de material fibroso de color café amarillento y actualmente su disposición final se hace en confinamientos alejados de las plantas de tequila, donde se seca al sol y se apila en pacas. Este residuo agroindustrial puede tardar años en reintegrarse al medio ambiente. La composición química del bagazo de agave es alta en celulosa y relativamente baja en lignina, por ejemplo, Sanjuán Dueñas y Grellmann (1987) manifestaron que la composición química que obtuvieron de las fibras desmeduladas de la piña del agave fue de 64.96 % de celulosa, 16.85 % de lignina y 5.54 % de hemicelulosa.

En la Fotografía 1 se ilustra la muestra de bagazo de agave con que contamos para efectuar la presente investigación.



Fotografía 1. Muestra de bagazo de agave

En virtud de que en esta investigación se aplicaron los procesos de oxidación avanzada con ozono, es necesario conocer el marco teórico de los mismos, el cual se menciona a continuación.

5.2 OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada se pueden definir en forma general, como los procesos de oxidación química, en los cuales se utilizan compuestos químicos (ozono), capaces de generar el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) de elevado potencial de oxidación (2.8 V), que reacciona con los compuestos orgánicos y los degrada por oxidación. Además de estos procesos se tienen otros como los derivados del uso de ultrasonido en combinación con ozonización, oxidación húmeda y reactivo Fenton (Ortiz, 2002).

En un proceso de *ozonólisis* hay que considerar dos posibles vías de acción oxidante: la directa, debida a la reacción entre el ozono y los compuestos disueltos, y la indirecta, derivada de las reacciones entre los radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), generados en la descomposición del ozono y los propios compuestos disueltos (Ortiz, 2002).

La oxidación directa de los compuestos orgánicos con el ozono es una reacción selectiva con bajas constantes de velocidad de reacción, típicamente en el intervalo de $k_D = 1.0 - 1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. El ozono molecular reacciona con los enlaces insaturados debido a su estructura dipolar y conduce a la ruptura del enlace, lo cual está basado en el llamado

mecanismo Criegee. El ozono reacciona rápidamente con ciertos tipos de compuestos aromáticos, éstos tienen sustitutos de electrones, tales como el grupo hidroxilo en el fenol (Figura 1). Si no existen estos sustitutos la velocidad de la ozonización es mucho más lenta. Normalmente, bajo condiciones ácidas ($\text{pH} < 4$) la reacción directa es la dominante, arriba de un $\text{pH} = 10$ cambia a la reacción indirecta. En aguas superficiales y subterráneas ($\text{pH} = 7$) ambas reacciones, directa e indirecta, pueden ser de importancia (Gottschalk et al., 2000).

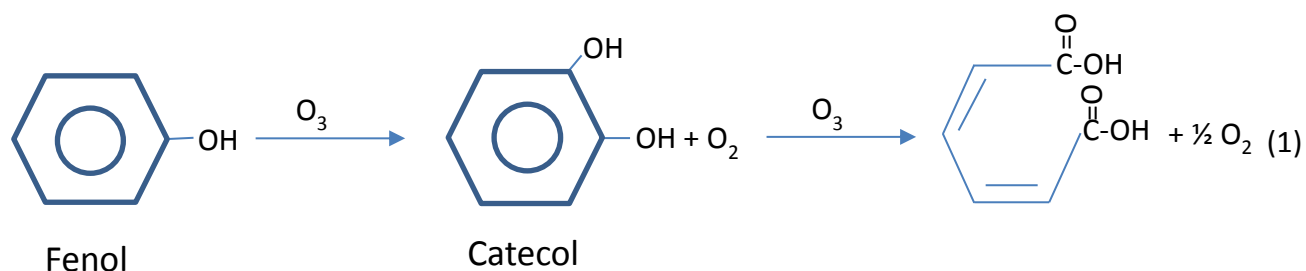


Figura 1. Mecanismo Criegee (Gottschalk et al., 2000)

La vía de la reacción indirecta involucra radicales. La primera etapa es el decaimiento del ozono, acelerado por los iniciadores, por ejemplo el OH^- , para formar oxidantes secundarios tales como los radicales hidroxilo (OH^\cdot). Los cuales reaccionan de forma no selectiva e inmediatamente ($k = 1 \times 10^8 - 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) con los solutos. El mecanismo de los radicales es muy complejo y está influenciado por muchas sustancias. El mecanismo se puede dividir en tres partes diferentes (Gottschalk et al., 2000):

Etapas de Iniciación

La reacción entre los iones hidróxido y el ozono conduce a la formación de un radical anión superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$ y a un radical hidropéroxilo HO_2^\cdot .

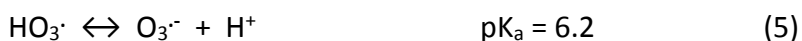


El radical hidropéroxilo está en equilibrio ácido-base,



Cadena de Radicales

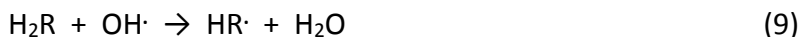
El radical anión ozonido ($O_3^{\cdot-}$) formado por la reacción entre el ozono y el radical anión superóxido $O_2^{\cdot-}$ se descompone inmediatamente a un radical OH^{\cdot} :



Este OH^{\cdot} puede reaccionar con el ozono siguiendo este camino (Gottschalk et al., 2000):



Con el decaimiento del HO_4^{\cdot} a oxígeno y el radical hidropéroxilo, la cadena de reacciones puede empezar de nuevo. Las sustancias que convierten el OH^{\cdot} a radicales superóxido $O_2^{\cdot-}$ y HO_2^{\cdot} promueven la cadena de reacciones; actúan como conductores de la cadena, por lo que son llamados promotores. Las moléculas orgánicas, R, también pueden actuar como promotoras. Algunas de ellas contienen grupos funcionales los cuales reaccionan con el OH^{\cdot} y forman radicales orgánicos R $^{\cdot}$:



Si el oxígeno está presente, se pueden formar radicales peroxi orgánicos ROO^{\cdot} . Los cuales pueden reaccionar posteriormente, eliminando $O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot}$ y de esta manera entrar otra vez en la cadena de reacciones.



La confirmación experimental de la existencia del HO_4^{\cdot} , necesaria para la verificación de este mecanismo de reacción propuesto por Hoigné, no se ha realizado. Estos radicales no están

comprendidos en los ciclos de cadena de radicales del modelo de Tomiyasu. Sin embargo, el resultado de ambos modelos es el mismo: el decaimiento del ozono, que puede iniciar con el ion hidróxido, llevando a una reacción en cadena que produce el radical OH·, el cual reacciona de forma rápida y no selectiva. Esto también significa que los radicales OH· tienen una vida media muy corta, por ejemplo, menos de 10 μs a una concentración inicial de 10⁻⁴ M. Debido a sus propiedades electrofílicas el OH· reacciona en la posición con la mayor densidad electrónica de la molécula objetivo. Se ha demostrado que la constante de velocidad de la reacción entre los radicales hidroxilo y los compuestos aromáticos está cerca del límite de la difusión (Gottschalk et al., 2000).

Etapa de Terminación

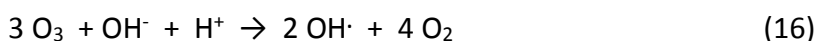
Algunas sustancias orgánicas e inorgánicas reaccionan con el OH· para formar radicales secundarios que no producen O₂⁻/HO₂·. Estos inhibidores generalmente terminan la reacción en cadena e inhiben el decaimiento del ozono (Gottschalk et al., 2000).



Otra posibilidad de terminar la cadena de reacciones es la reacción de dos radicales:



La combinación de las reacciones anteriores muestran que tres moléculas de ozono producen dos de OH·.



Existen diversas sustancias que inician, promueven o terminan la reacción en cadena. En la Tabla I se muestran algunos ejemplos.

La *ozonólisis* constituye un proceso de oxidación avanzada, que presenta varias ventajas frente a oxidantes químicos convencionales, como el cloro o el dióxido de cloro. Sin embargo, algunos compuestos refractarios como algunos alcoholes saturados, compuestos organoclorados de bajo peso molecular o ácidos carboxílicos son difícilmente degradables

mediante ozonólisis, debido a que ambas vías de acción del ozono sobre los mismos están muy debilitadas. Esto se debe al bajo valor de la constante cinética de la reacción directa ozono-compuesto orgánico, debido a que la concentración de radicales hidroxilo generados por descomposición del ozono resulta ineficiente, a menos que se cambie el pH del medio (Ortiz, 2002).

Tabla I. Iniciadores, promotores e inhibidores de la descomposición del ozono en agua

Iniciador	Promotor	Inhibidor
OH ⁻	Ácido húmico	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻
H ₂ O ₂ /HO ₂ ⁻	Aril-R	PO ₄ ³⁻
Fe ²⁺	Alcoholes primarios y secundarios	Ácido húmico Alquil-R Alcohol terbutílico

La velocidad de descomposición del ozono puede ser influenciada por el pH y la presencia de radicales libres generados de especies aniónicas. Por ejemplo, aniones como cloruro, carbonato y nitrato en solución acuosa tienden a atrapar los radicales hidroxilo producidos durante los procesos de oxidación con ozono, reduciendo consecuentemente la velocidad de descomposición del ozono. Un incremento en la alcalinidad aumentará rápidamente la velocidad de descomposición del ozono, debido a que los radicales hidroxilo son formados consistentemente por la reacción entre el ozono y los iones hidróxido. La velocidad de reacción, expresada por una cinética de segundo orden, llevada a cabo por los radicales hidroxilo son típicamente 10⁶ a 10⁹ veces más rápida que las velocidades correspondientes al ozono molecular (Tang, 2004).

Toda vez que la finalidad de la presente investigación es obtener pasta de papel a partir del bagazo de agave, se requiere conocer los fundamentos teóricos de la producción de papel, que se describen a continuación.

5.3 PAPEL

Papel es el vocablo empleado para designar diversas clases de hojas fibrosas, generalmente derivadas de fibras vegetales. La celulosa es el principal componente de las plantas leñosas, y es la materia prima principal para la fabricación de papel. Los procesos son complejos y especializados, pero el empleo de tecnología digital ha aumentado la eficiencia de la industria y la economía de la operación (Espinosa et al., 2006).

La **celulosa** es un polisacárido estructural. Es uno de los principales componentes de las paredes celulares rígidas que rodean muchas células vegetales. Los tallos y las ramas de muchas plantas están formados principalmente por celulosa. Este solo polisacárido forma un porcentaje apreciable de toda la materia orgánica en la Tierra. La celulosa es un polímero lineal de residuos de glucosa, unidos por enlaces β -(1 \rightarrow 4), como se puede apreciar en la Figura 2. El tamaño de las moléculas de celulosa varía mucho, y va desde unos 300 hasta más de 15 000 residuos de glucosa. Los enlaces β de la celulosa dan como resultado una conformación extendida rígida, donde cada residuo de glucosa está girado 180° en relación con sus vecinos. La extensa formación de puentes de hidrógeno dentro de, y entre las cadenas de celulosa, lleva a la formación de haces o fibrillas. Las fibrillas de celulosa son bastante fuertes y rígidas (Horton et al., 2008).

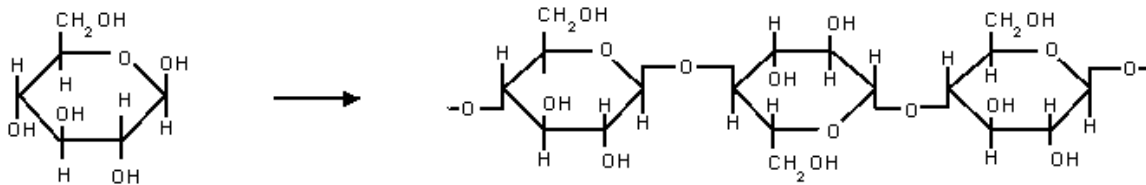


Figura 2. Estructura de la celulosa (Horton et al., 2008)

La celulosa no es soluble en agua. Por el contrario, tiene la facultad de hidratarse y deshidratarse con facilidad debido al carácter polar que le confieren los grupos OH libres de su estructura. Algunas bases, como el hidróxido de sodio favorecen su hidratación (García Esteban et al., 2003).

La celulosa viene siempre acompañada de cantidades variables de otros productos, como hemicelulosas, pectinas y lignina (Martínez, 1972).

Las **hemicelulosas** son mezclas complejas de diversos polisacáridos, cuyas unidades primarias estructurales (monómeros) están unidas entre sí generalmente por enlaces $\beta(1,4)$ -glicósidos, como en la celulosa (Figura 3). Sus principales componentes son los polisacáridos xilano, arabano, manano y galactano, que dan en la hidrólisis xilosa, arabinosa, manosa y galactosa, respectivamente, que constituyen sus unidades primarias estructurales o unidades monómeras. Las hemicelulosas son, en general, más fáciles de escindir por ácidos y de disolver por álcalis que la celulosa (Martínez, 1972).

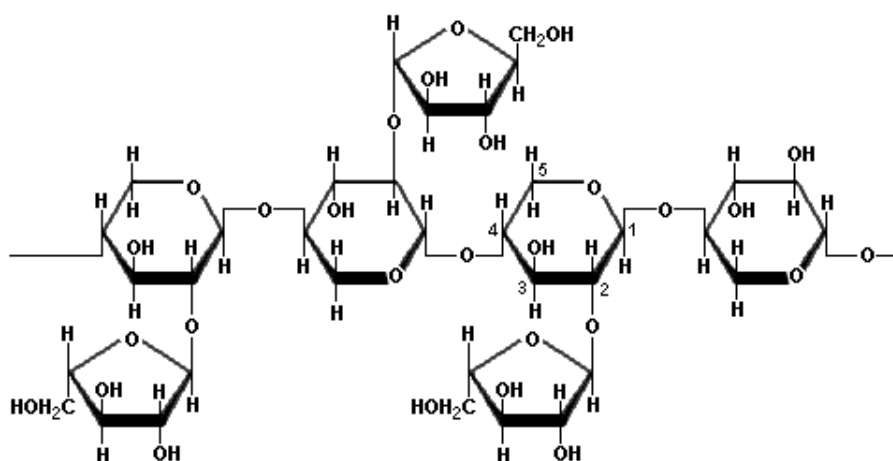


Figura 3. Estructura de la hemicelulosa (Martínez, 1972)

Las **pectinas**, o sustancias pécticas, son también altos polímeros de estructura filiforme similar a la celulosa. Su peso molecular es de 200 000 aproximadamente. Su unidad primaria estructural es el ácido galacturónico parcialmente metilado, pues la hidrólisis total de estos productos da dicho ácido y metanol. Productos acompañantes de las pectinas son los polisacáridos arabano y galactano, con los que parecen estar enlazados. Como las pectinas contienen también ácido fosfórico en forma de éster, es posible que éste produzca una reticulación de las diferentes cadenas macromoleculares (Martínez, 1972).

La **lignina** es, junto con la celulosa y la hemicelulosa, un componente importante de la madera. Según el tipo de árbol de que procede, la madera puede contener hasta un 30 % de lignina. La **lignina** es un poliéter complejo, formado por polimerización deshidrogenante enzimática de diversos alcoholes fenólicos no saturados, como el alcohol coniferílico y el

sinapínico. La deshidrogenación de estos alcoholes tiene lugar en el hidroxilo fenólico, con formación de radicales resonantes (Martínez, 1972):



La unión etérica (-O-) entre los diversos radicales producidos en la deshidrogenación enzimática da lugar a la formación de los complicados polímeros de la lignina (Martínez, 1972).

Aunque la estructura de la lignina no ha sido aún establecida, lo que sí es seguro es su carencia de grupos polares, siendo por tanto un material hidrófobo. Los trabajos de hidrólisis para obtener los monómeros de la lignina no dan buenos resultados debido a la fortaleza de los enlaces C-C. Por otro lado, los distintos estudios realizados sobre el número de monómeros que configuran la molécula de lignina han arrojado datos muy dispares (Figura 4). Se ha cifrado entre 800 y 4,500, lo cual significa que existen ligninas con distintos grados de polimerización (García Esteban et al., 2003).

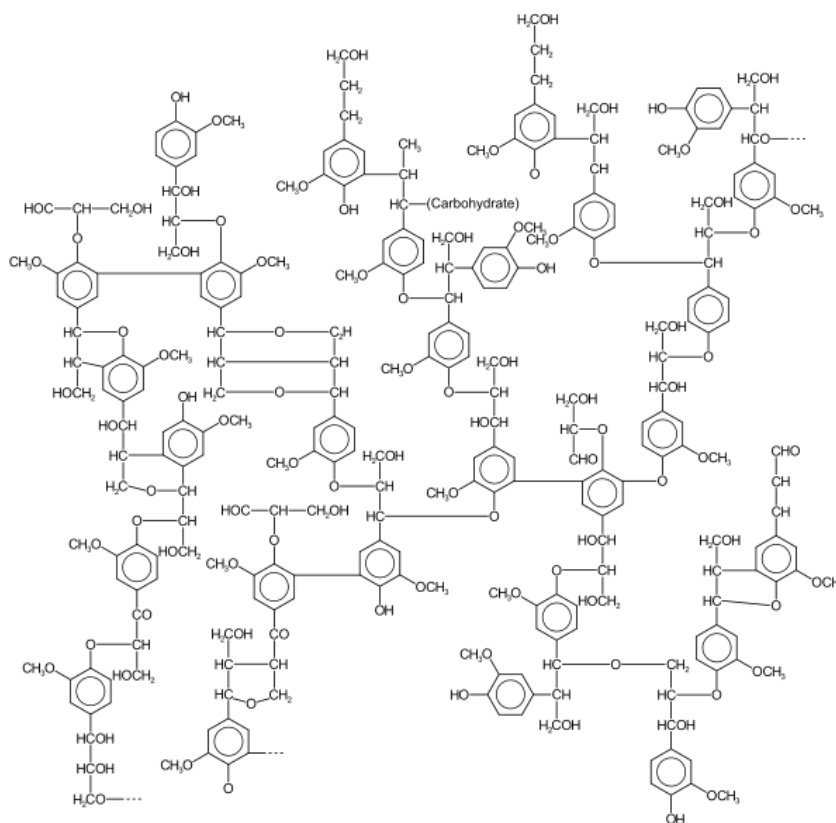


Figura 4. Estructura de la lignina (García Esteban et al., 2003)

Pared celular

Con sólo pocas excepciones, todos los organismos deben poseer algún tipo de soporte mecánico que les permita mantener una forma definida. En el reino animal, este soporte puede ser o bien un exoesqueleto, dentro del cual se encierran el resto de células, o bien un endoesqueleto del cual penden en cierto modo las otras células. Sin embargo, en el reino vegetal, cada una de las células está encerrada en una estructura relativamente rígida llamada pared celular que falta en la célula animal. En general se puede considerar a la pared celular como una parte no viva de la célula, segregada y mantenida por la parte viva de la misma, llamada protoplasma (García Esteban et al., 2003).

El proceso de formación de la pared celular se puede establecer en los siguientes estados (García Esteban et al., 2003):

En el **estado I**, la pared celular es extremadamente plástica y por lo tanto el papel más importante en la conformación de la célula lo constituye la tensión superficial.

El refuerzo de la matriz (**estado II**) no se produce ya en el aparato de Golgi, sino por unos corpúsculos producidos en la superficie del plasmalema, que polimeriza los monómeros.

En el **estado III**, las sustancias de incrustación se depositan entre las fibrillas ultraestructurales. Esta última actividad transforma las células iniciales del cambium en células lignificadas y con ello se alcanza la formación de la célula leñosa. La incrustación es un proceso más lento, los monómeros se difunden en la matriz y luego polimerizan bajo la influencia de ciertas enzimas.

La polimerización de la lignina se lleva a cabo en tres direcciones con expulsión de parte de la matriz, que deshidratada queda reducida a su volumen mínimo. Los espacios interfibrilares quedan prácticamente rellenos de lignina, material mucho más resistente que los primeros que constituían la matriz (García Esteban et al., 2003).

Ultraestructura de la pared celular

La microscopía electrónica, de manos de A. Frey-Wissling y K. Mühlethaler se introduce en la investigación sobre la pared celular en 1948, gracias a una técnica de reducción capaz de

obtener pequeños fragmentos de la pared celular manteniendo su estructura. La metalización de la muestra, con la técnica desarrollada por éstos, permitía recibir el bombardeo de electrones sin deteriorar la superficie. La primera conclusión a la que llegaron fue la constancia que mantenía el diámetro de las microfibrillas, oscilando entre 250 y 300 Å, y la orientación de las mismas en las paredes primaria y secundaria. En los estudios realizados por J. Hengtenberg y H. Mark en 1928, se determinó el tamaño de las micelas, a las que asignaron forma de varilla con un grueso de 50 a 60 Å, y una longitud de 600 Å (García Esteban et al., 2003).

En base a las observaciones realizadas, se formuló una teoría sobre la estructura celulósica de micelas colocadas a modo de ladrillo, que fue abandonada pocos años después. Posteriormente, en base a que las moléculas de celulosa de diferente longitud cristalizan juntas, se rechazó la teoría inicial de cristales con caras terminales. Haciéndose eco de este hecho, distintos investigadores, por vías diferentes, llegaron a la conclusión de que la estructura micelar estaba formada por un núcleo cristalino del que sobresalían unos flecos. De esta manera, la estructura concebida respondía al comportamiento mecánico de la celulosa. Thiessen en 1938, concreta la teoría de la micela flocada, enunciándola de la siguiente manera: “La micela celulósica es un cristal ultramicroscópico mixto, formado por cadenas celulósicas de distinta longitud. Los extremos de las cadenas largas sobresalen de las cortas (micela flocada). Los flecos están, como consecuencia de los hilos más cortos interpuestos en el núcleo de la micela, a distancias laterales lo bastante grandes para que las fuerzas de Van der Waals no los mantengan unidos, por lo cual quedan separados” (García Esteban et al., 2003).

Así pues, la estructura micelar está formada por largas cadenas de celulosa que pasan por zonas cristalinas, es decir ordenadas, y otras paracristalinas o amorfas, dando lugar a una red o disposición en red cristalina con dos tipos de espacios huecos. Los primeros, son los espacios intermoleculares que quedan en la dirección de las moléculas, y cuya distancia media lateral determina el grueso de la micela, y los segundos, son los espacios de la zona amorfa, debidos a los flecos de las cadenas con tendencia a separarse. En definitiva, la micela está constituida por un número elevado de largas cadenas de celulosa. Antes del

empleo de la microscopía electrónica, se había observado que las paredes de las células estaban compuestas por una multitud de filamentos enrollados helicoidalmente con relación al eje de la célula, que se llamaron fibrillas. La aplicación de microscopios con mayor número de aumentos permitió establecer que estas, a su vez, eran agregados de filamentos más finos que se llamaron microfibrillas, con diámetros comprendidos entre 100 y 300 Å, y fueron consideradas por Paston (1951) y Colvin (1963) como elementos fundamentales. Estudios posteriores, entre ellos los de Frey-Wissling (1966), mantienen como elementos fundamentales unas fibrillas de menor diámetro llamadas **fibrillas elementales**. Por consiguiente, hoy por hoy se puede considerar como unidad básica supermolecular de la estructura fibrilar, a la fibrilla elemental. Un hecho importante puesto de manifiesto por Heyn, señala la no existencia de poros o capilares en el interior de las fibrillas elementales. La agrupación de éstas forma las microfibrillas. La distancia entre fibrillas elementales es menor de 20 Å, y por otra parte la agrupación de microfibrillas da origen a una red o sistema heterocapilar (García Esteban et al., 2003).

En cifras, diremos que cada fibrilla elemental está constituida por unas 100 cadenas de celulosa simples y tiene un área transversal de unos 3,000 Å². La microfibrilla, que se considera formada por unas 20 micelas o fibrillas elementales, tiene un área transversal de 62,500 Å². Un agregado de unas 250 microfibrillas dará origen a una fibrilla microscópica con un área transversal de 0.16 μ². Una fibra de algodón que es visible a simple vista, puede estar formada por unas 1,500 fibrillas. Una multiplicación sencilla nos dice que hay unas 7.5x10⁸ cadenas moleculares de celulosa simples en una fibra macroscópica de algodón (García Esteban et al., 2003).

La incorporación de las fibrillas de celulosa en la matriz se produce de diferentes formas. La primera incorporación de fibrillas se hace de forma dispersa y no orientada constituyendo la pared primaria. Posteriormente, se hace con orientaciones determinadas, constituyendo la pared secundaria. En ambos casos la estructura es similar. Finalmente, al perder la célula su contenido citoplasmático, se deposita en forma de verrugas otra última capa, la verrugosa con lo que la célula termina el desarrollo de su pared celular. La pared celular en su conjunto puede pues considerarse similar al hormigón armado. Las largas cadenas de

celulosa son análogas a las varillas de acero y la matriz, constituida por hemicelulosas y reforzada con lignina, puede considerarse como el hormigón (García Esteban et al., 2003).

Constitución de la pared celular (Figura 5)

Pared intercelular o laminilla media, formada principalmente por lignina y hemicelulosa. Se distingue de la pared primaria y secundaria en que es isótropa, es decir su estructura física es tal que presenta las mismas propiedades en todas las direcciones. Es consecuencia de la incrustación de la lignina en la matriz de la hemicelulosa, deshidratando ésta y reduciéndola al menor espacio posible (García Esteban et al., 2003).

Pared primaria, procedente del primer depósito disperso de las microfibrillas. Es anisótropa y está constituida principalmente por celulosa, pero tan lignificada que a veces presenta frente a los reactivos químicos la misma reacción que la laminilla media. De todas formas, la información que se tiene de su estructura es muy escasa, debido principalmente al hecho de su delgadez, estando emparedada entre la laminilla media y la pared secundaria. Es de señalar el mayor poder de retención de lignina que en la laminilla media, cuando se trata con los disolventes de la lignina. De su estudio parece deducirse que su parte celulósica está organizada de la misma forma que en la pared secundaria. La orientación de las microfibrillas en la pared primaria forman un ángulo grande con el eje longitudinal de la célula y están muy desordenadas (García Esteban et al., 2003).

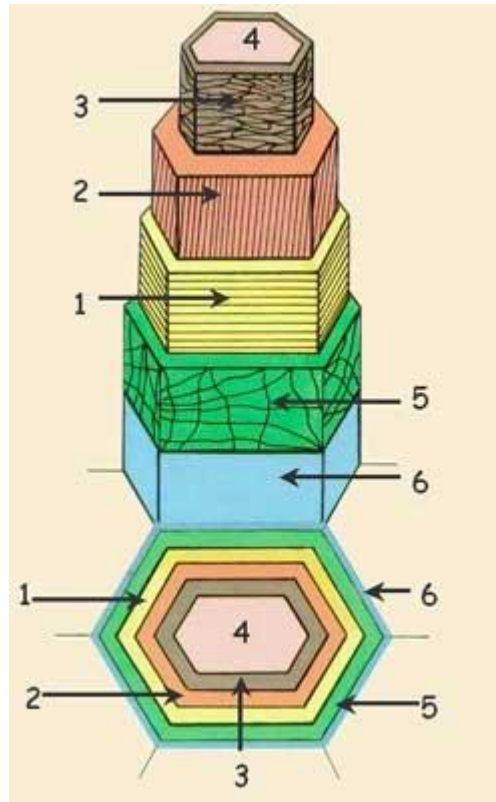
Pared secundaria. Constituida principalmente por celulosa con pequeñas incrustaciones de lignina, debido al mayor empaquetamiento de las fibrillas de celulosa. La parte celulósica de la pared primaria y secundaria, está organizada en fibrillas, formando una malla o enrejado. Esta pared presenta tres capas diferenciadas (García Esteban et al., 2003):

Capa S1, capa exterior de la pared secundaria. Es muy delgada y parece estar formada por varias laminillas en las que las fibrillas de cada una de ellas están orientadas en ángulos opuestos. El ángulo de estas hélices es de 70 a 90°.

Capa S2, también compuesta de laminillas, pero no existe evidencia de que haya cruce en la orientación microfibrilar de laminillas adyacentes. Esta capa es la más gruesa de las tres

capas de la pared secundaria y es la que parece regir la apertura de las punteaduras. El ángulo de las microfibrillas con el eje de la célula no sobrepasa generalmente los 30°.

Capa S3, la más interior de la capa secundaria. Es la más delgada, algunas veces no existe, y las microfibrillas están orientadas formando un ángulo de 70 a 80° con el eje de la célula.



Pared secundaria	{	1. Capa S1	4. Lumen
		2. Capa S2	5. Pared primaria
		3. Capa S3	6. Pared intercelular o laminilla media

Figura 5. Estructura en capas de la pared celular (García Esteban et al., 2003)

La presencia de lignina en la pared celular se debe a un gradiente porcentual decreciente desde la laminilla media, donde alcanza valores de entre el 60 y el 90 %, hasta la capa S2, donde no sobrepasa el 10 %. La lignina desempeña en la madera un papel cementante entre las microfibrillas de la pared celular, a la vez que mantiene las células unidas entre sí, gracias a su presencia en la laminilla media. No obstante, este papel positivo de la lignina, importantísimo para el mecanizado y utilización de la madera, se convierte en un factor

negativo cuando la madera se usa en la fabricación de pasta de papel (García Esteban et al., 2003).

5.4 FABRICACIÓN DE PASTA DE PAPEL

Para elaborar papel de la madera hay que liberar las fibras de celulosa de la matriz de lignina que las une. Las fibras se pueden separar mecánicamente o por disolución de la lignina por medios químicos. Las fibras de la pasta así formada se vuelven a aglutinar con aditivos adecuados para formar papel. La pasta obtenida por medios mecánicos o termomecánicos es inferior en calidad a la producida químicamente, y gran parte de ella se utiliza para papel periódico. El proceso Kraft domina el campo, con medios semimecánicos (Austin, 1989).

Tanto la madera dura (de árboles que cambiaron hojas) como la blanda (de coníferas) se emplean para hacer papel, pero se prefiere la blanda porque tiene las fibras largas. La corteza no se puede usar porque no es fibrosa y es difícil de blanquear (Austin, 1989).

Todos los procesos utilizados para la obtención de pulpa tienen la misma meta, liberar a la celulosa de la lignina que la rodea manteniendo intactas las hemicelulosas y celulosas y de esta manera aumentar el rendimiento de fibras utilizables. Las fibras obtenidas tienen un color natural que hay que blanquear antes de poderlas emplear para papel. La meta es obtener un buen color sin degradación ni pérdida del rendimiento (Austin, 1989).

En general se obtiene el mejor balance de las propiedades adecuadas para hacer papel cuando se ha eliminado la mayor parte de la lignina de las fibras. También se mejoran las propiedades con la refinación que ocasiona la pérdida de la pared primaria de la fibra y le permite absorber el agua e hincharse, aumentando su flexibilidad y el número de uniones entre fibras al formar la hoja de papel.

La naturaleza hidrofílica de las fibras de celulosa tiene un papel importante, ya que el proceso de fabricación del papel se realiza en medio acuoso. Las fibras absorben rápidamente el agua y se dispersan fácilmente formando una suspensión en el agua. Cuando las fibras húmedas se llevan juntas durante la formación de la hoja, las uniones se facilitan por la atracción polar de las moléculas de agua entre ellas y con los grupos hidroxilo

de la superficie de la celulosa cuyas fibras quedan unidas por medio de puentes de hidrógeno.

Las fibras celulósicas generalmente tienen resistencia a la tensión alta, pero la resistencia del papel depende principalmente de las uniones entre fibras. La refinación tiende a mejorar las uniones, a costa de la resistencia de la fibra y la resistencia de la fibra depende del vegetal del que proviene y del proceso para purificar la celulosa que se empleó.

En la mayoría de los papeles se agregan aditivos no fibrosos durante su fabricación, por lo que es importante la capacidad de las fibras para absorber y retener una amplia variedad de productos que modifican las propiedades del papel. Para esto se conjugan tres mecanismos que son la filtración que detiene a las fibras más grandes, las fuerzas electrocinéticas que detienen a las partículas pequeñas y la capacidad de las fibras para absorber o adsorber los aditivos solubles y que depende de la afinidad química relativa de las fibras en relación con los productos agregados.

Hay muchos procesos y variaciones de procesos básicos que se pueden usar para fabricar pasta de madera. Algunos funcionan mejor con madera blanda que con la dura; otros proporcionan rendimientos altos de papeles de menor calidad; otras producen papeles superiores con bajo rendimiento. Los procesos principales son: el de sulfato o Kraft, el de madera molida (mecánico), el termomecánico, el semiquímico y el de sulfito (Austin, 1989).

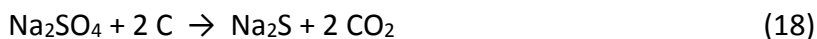
5.4.1 PROCESO KRAFT

El proceso Kraft o de sulfato es de tipo alcalino por el cual se obtiene la mayor cantidad de pulpa que se fabrica actualmente. Se emplea una solución que contiene, además de un 6 % de NaOH, un 2 % de Na₂S, un 1.5 % de Na₂CO₃ y un 0.5 % de Na₂SO₄. Con esta solución se hierve la madera troceada en un cocedor de unos 70 m³ de capacidad durante 4 horas a 10 atm y una temperatura de 170°C. Al Na₂S le corresponde un papel importante: disuelve la lignina sin atacar a la celulosa. Así se puede disminuir la concentración del NaOH, que ataca sensiblemente a la celulosa y origina pérdidas (Mayer, 1987).

El licor de cocción agotado, llamado licor negro, se trata para recuperar su contenido químico y reutilizarlo, y su contenido orgánico como calor (Austin, 1989).

Recuperación del licor negro

Un factor esencial para el proceso Kraft ha sido la recuperación del licor gastado del proceso de cocción. El licor negro eliminado de la pulpa en el lavador de pulpa contiene el 95 % o 98 % de los productos químicos cargados al digestor. Los compuestos orgánicos de azufre están presentes en combinación con sulfito de sodio. Hay también carbonato de sodio, así como pequeñas cantidades de sulfato de sodio, sal, sílice y trazas de cal, óxido de hierro, alúmina y potasio. El licor negro se concentra, se calcina y se trata con cal. En el horno de fundición los compuestos orgánicos remanentes se descomponen, el carbón se quema y los inorgánicos se funden. Al mismo tiempo se lleva a cabo la reacción (Austin, 1989):



El carbón (agente reductor) viene de las sustancias orgánicas de la madera. El licor negro se lleva a una concentración de alrededor del 35 % de sólidos en evaporadores de efecto múltiple y luego la solución se rocía directamente al interior del horno Thomlinson, donde se quema y tiene lugar la reducción del sulfato a sulfito, produciéndose vapor y una mezcla de sales fundidas o escoria (Austin, 1989).

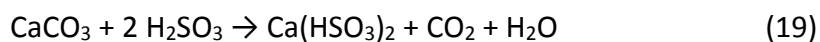
5.4.2 PASTA DE SOSA

La obtención de pasta por el proceso con sosa se hace con un proceso similar al que se utiliza para la pasta de sulfato, con la excepción de que el agente disolvente es NaOH/Na₂CO₃ y se emplea Na₂CO₃ para reponer pérdidas en vez de Na₂SO₄ (Austin, 1989).

5.4.3 MÉTODO AL SULFITO

Como medio de ataque sirve una solución que contiene aproximadamente 2.3 % de sulfito ácido de calcio, junto con 2 a 4 % de ácido sulfuroso libre. Se obtiene esta solución haciendo atravesar los gases, procedentes de la tostación de piritas, de abajo hacia arriba en una torre de reacción, rellena con trozos grandes de piedra caliza (carbonato de calcio CaCO₃) y

regada por arriba con agua. Así reacciona el ácido sulfuroso con la piedra caliza, según la siguiente reacción (Mayer, 1987):



Al mismo tiempo se disuelve ácido sulfuroso libre en el agua. La piedra caliza se gasta en la reacción y por lo tanto debe reponerse. Con esta solución se cuece la madera en el cocedor unas 10 horas a una presión de 5 atm y 145°C. El cocedor está revestido de material resistente a los ácidos. Una vez terminado el proceso de cocción, se impulsa el contenido del cocedor a un difusor, en el que se separa la lejía de la celulosa bruta y se lava ésta. La celulosa lavada pasa a un tambor triturador, en el que es desfibrada. La masa contiene todavía trozos grandes, que se separan de la papilla en los colectores de nudos. Los colectores de nudos o de arena son tambores de paredes formadas por varillas paralelas a distancias variables. La celulosa acabada se deshidrata y se prensa en forma de cartones cuadrados que se emplean en la misma fábrica o se venden a las industrias transformadoras (Mayer, 1987).

5.4.4 PASTA MECÁNICA

La pasta se obtiene exclusivamente de la madera, de árboles frondosos o resinosos, que se presiona sobre una gran piedra cilíndrica o muela que gira a gran velocidad. Los granos de la muela arrancan diminutas astillas que quedan dentro de estas cavidades y que son desfibradas al pasar varias veces por el mismo punto. Por la acción del frote de la madera con la muela se alcanzan temperaturas de 170°C, lo que favorece el reblandecimiento. Para evitar que la temperatura continúe subiendo y se queme la madera, se añade agua, que además sirve para lavar la muela y arrastra las fibras obtenidas. La obtención de esta pasta es la que da el mayor rendimiento (92 %) no consume productos químicos ni vapor, pero la pasta es la de peor calidad, ya que se conservan todas las impurezas que acompañan a la celulosa. El consumo energético es el más elevado (1000-1300 KW h/Ton), y se necesita mezclar con al menos un 20 % de pasta química para fabricar papel. El inconveniente que tienen estas pastas es que el papel fabricado a partir de las mismas amarillea con el tiempo y la exposición a la luz (Vincent et al., 2009).

5.4.5 PASTA TERMOMECÁNICA

En una variante del proceso anterior, se somete a un tratamiento previo con calor a la madera y se desfibra posteriormente, con lo que se obtiene menor rendimiento pero mejor calidad de la pasta (Vincent et al., 2009).

5.4.6 PASTA SEMIQUÍMICA

En las pastas semiquímicas se combina la acción de los reactivos químicos con la acción mecánica de las desfibradoras, una vez que la madera o el vegetal ha sufrido una ligera cocción, con un porcentaje de reactivos químicos no muy elevado, en lejiadores en continuo (Vincent et al., 2009).

5.4.7 PASTA MECANO-QUÍMICA

Se diferencia de la anterior en que el tratamiento químico es muy ligero, siendo más intenso el desfibrado mecánico (Vincent et al., 2009).

5.5 TRATAMIENTOS POSTERIORES DE LA PASTA DE PAPEL

Una vez obtenida la pasta por cualquiera de los métodos anteriores, se procede a someterla a una serie de tratamientos (Vincent et al., 2009):

Trituración. Tiene por objeto deshacer los haces de fibras que hayan quedado aglomerados, y es más o menos intenso según el tratamiento químico empleado.

Clasificación y depuración. Por medio de la clasificación en aparatos de tipo rotativo provistos de chapas perforadas se separan las astillas o madera que no reaccionó, y mediante aparatos centrífugos se separan las impurezas pesadas.

Espesado y blanqueo. A continuación la pasta se espesa para proceder a su blanqueo en aquellos casos en que así se desea. Se puede aplicar a la pulpa obtenida por cualquier proceso ya que las pulpas crudas tienen un color oscuro, debido principalmente a la lignina residual que queda en las fibras de celulosa. Por lo tanto, el proceso de blanqueo puede estar diseñado para reaccionar con la lignina y eliminarla, o bien, para convertirla en una forma incolora. Los reactivos que se emplean para el blanqueo son los siguientes:

- Pasta mecánica: Hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno, hidrosulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), bisulfito de sodio.
- Pasta química: Hipoclorito de sodio o calcio, cloro, bióxido de cloro.

5.6 FABRICACIÓN DEL PAPEL

Preparación de las pastas de celulosa para hacer el papel. Cualesquiera de las pastas indicadas anteriormente, bien sean de la propia fábrica o adquiridas normalmente del exterior, deben ser preparadas con las características necesarias al tipo de papel que se pretenda fabricar posteriormente (Vincent et al., 2009).

Puesta en suspensión de las fibras. La primera operación a que se someten las pastas de celulosa es la puesta en suspensión de las mismas con agua, a una concentración del 6-8 %. Esta operación se realiza en continuo en el “Pulper”, consistente en una cuba con un rodete en su parte inferior, que al girar forma un vórtice que produce la disgregación de los haces de fibras de celulosa (Vincent et al., 2009), que lo convierten en una pulpa que puede ser manejada por medio de bombas.

Despastillado y refino. Según el tipo de pasta de celulosa empleado y el papel que se quiere fabricar, a continuación del pulper se pasa la pasta por despastilladoras que acaban de separar las fibras individualmente y producen su fibrilación, procediéndose a continuación el refino de la pasta, que produce un acortamiento de las fibras, además de una fibrilación más intensa (Vincent et al., 2009). Es una de las operaciones unitarias más importantes en la preparación de la pasta para la fabricación de papel o cartón de alta calidad. El papel hecho con pasta sin refinar es esponjoso, poroso, suave e inadecuado para muchos usos, por ejemplo, la escritura y la impresión, en cambio si se hace con pasta refinada, es resistente, denso y con carteo. Con las fibras refinadas adecuadamente, se puede formar fácilmente una hoja de papel uniforme y con densidad relativamente alta, mientras que con las fibras sin refinar, esto no es posible.

Adición de cargas y productos químicos. Llegado este momento, según los casos, se pueden añadir productos minerales (cargas), bien para reducir el precio del papel (caolín), o para

darle ciertas propiedades (blancura con sulfato de calcio, ceniza blanca con carbonato de calcio para el papel de fumar). También pueden añadirse productos químicos para conferir propiedades específicas al papel (Vincent et al., 2009).

Son minerales blancos finamente molidos que se agregan a la pasta en el tanque de mezcla, para mejorar algunas propiedades. Las partículas de estos minerales rellenan los huecos que quedan entre las fibras, aumentando las siguientes propiedades: densidad, suavidad, receptividad a la tinta, blancura, lisura y opacidad. La cantidad de carga que se puede usar está limitada por la reducción que sufren las resistencias y el bulk, también aumentan la tendencia al polveo en el papel. La mayoría de los papeles sin recubrir contienen entre 5 y 15 % de carga, aunque hay papeles especiales con más de 30 %.

Por ejemplo, para que no se corra la tinta en el papel de escribir, se añade colas de resina de pino que se precipitan con sulfato de aluminio, o más recientemente, dímeros de alquilcetenos. Si se quiere una mayor impermeabilización, se añade resinas de melamina, o urea-formol, obteniéndose los papeles “resistentes a la humedad”. Para que el papel sea más rígido (carteo) se le añade almidones. Por último, si se quiere dar color al papel, se le añade colorantes orgánicos en proporciones muy pequeñas (Vincent et al., 2009).

Formación de la hoja. Fundamentalmente existen dos tipos de máquinas para la formación de la hoja, la de **formas redondas**, basada en la idea original del francés Nicholas Louis Robert, y la de **mesa plana** (o **Fourdrinier** para los anglosajones), basada en la idea del inglés George Dickinson (Vincent et al., 2009).

En el primer caso, el tambor, que gira en la suspensión fibrosa, arrastra una fina película de fibras, que escurren el agua a través de la tela del tambor, siendo tomada esta película por un fieltro de lana o material sintético que lo lleva hasta unos rodillos prensores, para escurrir mayor cantidad de agua. Si se quiere mayor grueso de papel, se ponen varios tambores formadores en serie, de manera que el fieltro va tomando sucesivamente las distintas capas unitarias formando una hoja del grueso que se desea (Vincent et al., 2009).

En el segundo caso, la suspensión fibrosa es vertida sobre la tela plana sin fin, donde escurre el agua, formando la hoja, que se lleva a los rodillos prensores (Vincent et al., 2009).

En ambos casos, la suspensión diluida que entra a la máquina, tiene aproximadamente una concentración igual a la décima parte del peso por metro cuadrado del papel que se quiere obtener (0.2-1.0 %), y a la salida de la forma redonda o la mesa tiene un 12-15 %. La acción de escurrido natural se aumenta aplicando cajas o rodillos de aspiración conectados a bombas de vacío. Mediante la acción de prensado entre varias parejas de rodillos (2-3), se llega a una sequedad del 42-48 % (Vincent et al., 2009).

El peso base del papel se controla por medio de la consistencia de la pasta que llega a la caja de entrada, la abertura del labio de la caja de entrada y la velocidad de la máquina. La orilla del papel se empareja recortando los bordes sobre la tela por medio de unos chorritos de agua a presión colocados hacia el final de la mesa.

Secado con vapor. Para obtener un papel con una sequedad del 92-95 %, hay que recurrir a cilindros de acero de 1.5 m de diámetro, calentados con vapor, sobre los cuales se aplica la hoja. Cuando se desea que una de las caras del papel esté satinada, se emplea un cilindro de 4.5 a 6 m de diámetro, sobre el cual se presiona el papel con un rodillo de 600-800 mm de diámetro recubierto de goma dura (Vincent et al., 2009).

Manipulación. La hoja que sale en continuo de los secadores se enrolla sobre unos cilindros de acero en la enrolladora "Pope" hasta unos diámetros de 1.80-2.00 m, y a continuación estos rollos pasan a la bobinadora o a la cortadora para hacer bobinas o formatos del tamaño deseado por el cliente (Vincent et al., 2009).

Pruebas al papel. En la Tabla II se consignan las pruebas más importantes que se realizan al papel para determinar su calidad. Antes de realizar las pruebas, se deben hacer unas operaciones importantes para que los resultados obtenidos en las pruebas que realiza el laboratorio sean representativos del lote completo de papel. Estas operaciones son la toma de muestras y su acondicionamiento. Si una corrida o lote de papel se considera como una hoja continua pero que se ha cortado para ser enrollada en diferentes centros, se puede considerar que la muestra tomada al final de cada rollo ha sido seleccionada al azar. El tiempo necesario para el acondicionamiento del papel, generalmente, es de 4 horas a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ y $50 \pm 2 \%$ de humedad relativa.

Tabla II. Pruebas para identificar la calidad del papel

PRUEBA	Norma Mexicana
Gramaje o peso base del papel	NMX-N-001-SCFI-2011
Resistencia a la tensión en papel	NMX-EE-022-1983
Resistencia del papel al estallido (Mullen)	NMX-N-087-SCFI-2008
Resistencia al rasgado	NMX-EE-108-1981
Porosidad del papel (Gurley)	NMX-N-103-SCFI-2009
Freeness de la pulpa	NMX-N-069-SCFI-2008

6. ESTADO DEL ARTE

6.1 ESTUDIOS DEL OZONO COMO AGENTE DESLIGNIFICANTE

Sun et al. (2015) estudiaron el uso de ozono y oxígeno en un tratamiento químico intermedio durante la refinación, dirigido a reducir el consumo de energía en el proceso termomecánico, manteniendo o mejorando las propiedades de la pulpa y el papel. Las condiciones del pH para el tratamiento con ozono fueron ajustadas en el rango de 4.5 a 5.5, de acuerdo con un estudio previo. El ahorro de energía más significativo se pudo realizar con 2 % de ozono aplicado con una carga de 1.35 % de hidróxido de sodio. Se encontró que ambos agentes oxidantes tienen un leve efecto positivo en el incremento de la longitud promedio de las fibras de la pulpa secundaria. No se observó un decremento en la aspereza de las fibras cuando se aplicó 5 % de oxígeno a la pulpa primaria, con el tratamiento de ozono si se llegó a un decremento en la aspereza de las fibras. Se obtuvo algún incremento de la resistencia a la tensión con un incremento en la resistencia al rasgado.

Sun (2014). El proceso de pulpa termomecánica es el que requiere un mayor consumo de energía en la industria de papel. La presencia de lignina es la razón crítica que demanda un consumo intensivo de energía en este proceso. Un tratamiento químico entre o después de la etapa de refinación, puede cambiar la estructura de la lignina, resultando en su ablandamiento y su habilidad de hincharse para facilitar el proceso de refinación. Este

trabajo se puede dividir en 3 etapas. En primer lugar, se llevaron a cabo una serie de experimentos preliminares para evaluar el efecto del tratamiento con ozono inter-etapa en un proceso termomecánico de 2 etapas y también para observar los factores clave que afectan las condiciones de reacción. Los resultados de estos ensayos preliminares mostraron que la temperatura de reacción y el pH pueden influenciar en gran medida la reacción del ozono con la pulpa. Resulta mejor aplicar el ozono a pulpas primarias a una temperatura de 85°C, comparada con 25°C, ajustando el pH adicionando una solución de NaOH. Basada en estos resultados, la segunda etapa de este estudio se realizó para optimizar las condiciones de reacción, tales como el pH y la carga de ozono. Se encontró que cuando el pH está en el intervalo de 4.5 a 5.5, con 2 % de ozono aplicado a la pulpa primaria, el consumo de energía de la refinación secundaria es de cerca de 40 % menos. Se obtiene una mejor resistencia con estas condiciones, pero, con un significativo descenso de la brillantez. En consecuencia, el tratamiento con ozono se combina con una refinación selectiva en la tercera etapa. Se aplicaron diferentes cargas de ozono a fibras largas primarias solamente y estas pulpas posteriormente se llevaron a una refinación secundaria. Los resultados indicaron que 21 % de la energía de refinación total se puede ahorrar cuando se aplica un tratamiento con 1.5 % de ozono inter-etapa antes de la refinación selectiva comparada con el proceso normal de refinación, cuando el freeness de la pulpa es de 100 mL. A esta carga de ozono se observó un ligero incremento de resistencia a la tensión, con una variación de la resistencia al rasgado no significativa.

Souza-Correa et al. (2013) utilizaron la espectrometría de masas para controlar las especies químicas neutras de bagazo de caña de azúcar que podrían volatilizarse durante el proceso de ozonización del bagazo. Se detectaron fragmentos de lignina y algunos radicales liberados por la reacción del ozono. Los resultados ópticos indicaron que la interacción del ozono con el bagazo era mejor para tamaños de partícula igual o menores de 0.5 mm.

García-Cubero et al. (2012) Determinaron el efecto del tiempo de pretratamiento con ozono en la remoción de lignina en un reactor de lecho fijo de paja de cereal. La lignina insoluble en ácido reaccionó con ozono en los primeros 90 min y su reducción fue de cerca de 50 %.

Chang et al. (2012) evaluaron y compararon los efectos de un tratamiento con ozono y peróxido en medio alcalino, en las propiedades de las fibras y las hojas de papel, previo a la etapa de refinación de baja consistencia (LC por sus siglas en inglés), aplicando diferentes niveles de ozono y de peróxido y cargas alcalinas a una etapa primaria de pulpa termomecánica como parte de un programa para reducir el consumo de energía eléctrica en el proceso de refinación. Ambos tratamientos con peróxido en medio alcalino alto y con ozono disminuyeron la energía específica requerida para la dura pulpa mecánica. El mejoramiento en la resistencia de la pulpa a través del tratamiento con peróxido en medio alcalino resultó principalmente de los cambios en la superficie de la pulpa causados por la generación de grupos ácidos. El tratamiento con peróxido en medio alcalino alto incrementó significativamente la brillantez de la pulpa pero no promovió la posterior fibrilación durante la subsecuente refinación LC. Por otra parte, el tratamiento con ozono proporcionó un incremento en la resistencia a la tensión, con una pequeña mejora en la brillantez de la pulpa oscura y un incremento en la ganancia de la resistencia a la tensión obtenida mediante la refinación LC. El efecto del tratamiento con ozono en la resistencia a la tensión antes y después de la refinación LC fue el resultado de las modificaciones en la superficie de la pulpa, el hinchamiento de las fibras y la pérdida de la integridad de la pared de las fibras debido al ataque químico no selectivo. El tratamiento con altos niveles de ozono causó el decremento en la resistencia al rasgado durante la subsecuente refinación LC.

Mamleeva et al. (2011) obtuvieron las curvas cinéticas de la dependencia de la absorción específica del ozono en la ozonización del aserrín de madera en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno. El tamaño de partícula del aserrín fue de 0.5-0.75 mm y el contenido de agua del 56 %, los experimentos se realizaron a una concentración de ozono de 80-90 mg/L y a un flujo de 4 L/h, a una temperatura de 25°C y el peso de las muestras fueron de 0.35-0.40 g. Se estableció que la velocidad de reacción del ozono y su absorción se incrementa en el sistema O_3/H_2O_2 . Se demostró por medio de un espectroscopio de reflexión difusa UV que la ozonización de la madera en el sistema O_3/H_2O_2 resulta en la destrucción de los grupos aromáticos de la lignina y estructuras de quinonas. El proceso de

ozonización en presencia de H_2O_2 se acompaña de la destrucción de los carbohidratos que componen los complejos lignocarbhidratos. Concluyeron que el O_3/H_2O_2 puede ser usado en una profunda deslignificación de la madera. Se demostró que la presencia del peróxido de hidrógeno en la ozonización incrementa la eficiencia del proceso, permitiendo que se reduzcan tanto su duración como el consumo total de ozono.

Mamleeva et al. (2009) investigaron la ozonización de aserrín de álamo a varios valores de contenido de humedad. El consumo de ozono correspondiente a la terminación del proceso de ozonización mostró estar regida por el contenido de humedad de la madera. La pulpa contenía un bajo contenido de lignina residual (1-3 %), que fue producido con la ozonización. Se propuso que el ozono disuelto en el agua es el responsable de la deslignificación. El mecanismo de transformación de la lignina está influenciado por el contenido de humedad de la madera.

Zanuttini et al. (2007) evaluaron la aplicación de ozono a bajos niveles con consistencia media para mejorar las propiedades de una pulpa de un contenedor viejo corrugado. Las pulpas se obtuvieron de una línea de un proceso kraft y el medio corrugado también fue probado. El ozono redujo el número kappa de la pulpa, pero la carga superficial de las fibras no cambió. La ozonización incrementó claramente el área relativa enlazada en las hojas elaboradas con las fibras tratadas. Las propiedades del papel como la resistencia a la tensión, la resistencia de enlace interno y la resistencia a la compresión se incrementaron significativamente, incluso a la carga más baja de ozono empleada. Para la pulpa de un contenedor viejo corrugado, se observaron mejoras similares que pueden ser alcanzadas con la refinación y el tratamiento alcalino. Sin embargo, el tratamiento alcalino tiene un mayor efecto en el freeness de la pulpa y produce una carga más alta en los efluentes.

Quesada Medina (1995) llevó a cabo una investigación tanto en etapas de fraccionamiento autohidrolíticas (solubilización de las hemicelulosas en medio acuoso) como organosolvólíticas (solubilización de la lignina en medio orgánico, mezcla acetona/agua 75/25, v/v), empleando como materias primas tallo de maíz y astillas de álamo. De las diferentes técnicas de autohidrólisis existentes se optó por la utilización de técnicas

explosivas, tanto en medio acuoso como con vapor de agua saturado, aplicando temperaturas de 225 y 220°C durante 5 y 3 minutos, respectivamente. La organosolvólisis se efectuó por tratamiento de suspensiones orgánicas a 215°C durante 15 minutos. Se ha diseñado, montado, calibrado y puesto a punto un dispositivo experimental versátil de oxidación con ozono que permite el tratamiento de las diferentes fracciones obtenidas (tanto sólidas como líquidas).

A fin de obtener pasta de papel, usando al ozono como agente deslignificante, Mbachu (1979) logró una remoción del 87.7 % de lignina de aserrín de madera de abeto, con un tamaño de partícula de 0.177 mm, con 120 min de ozonización en 45 % de ácido acético acuoso a temperatura ambiente, en un reactor con placa porosa y agitación mecánica. El flujo fue de 0.5 L/min y la concentración de ozono de 49.7 mg O₃/L, se usó oxígeno para la generación de ozono. Las muestras fueron pre-extraídas con benceno-alcohol 2/1 (v/v) por 12 horas, posteriormente secadas al aire. Las ozonizaciones se efectuaron con 5 g de aserrín secados en estufa. Después del tratamiento con ozono, cada muestra fue filtrada, lavada con agua destilada y extraída con 100 ml de solución al 2 % NaOH a 65°C por una hora. A fin de remover todo el material degradado, las muestras fueron lavadas una vez más con 50 ml de NaOH al 2 % en frío. Finalmente se lavaron varias veces con agua destilada hasta que el efluente fuera incoloro. El residuo fue secado durante la noche a vacío y a temperatura ambiente y después sobre P₂O₅ hasta peso constante. A consecuencia del reducido tamaño de partícula empleado se obtuvieron fibras muy cortas y por lo tanto, el papel producido con este método tendría propiedades de resistencia muy bajas.

Deslignificación con ozono para la producción de bioetanol. Otra aplicación de la reducción de la lignina con el ozono de residuos agroindustriales es la producción de bioetanol, a este respecto, Haq et al. (2016) efectuaron una revisión de la literatura referida al proceso con ozono usado como oxidante para descomponer la lignina y la hemicelulosa e incrementar la biodigestibilidad de la celulosa para la producción de bioetanol a partir de materias primas lignocelulósicas. Las principales ventajas del gas ozono son su poder oxidante, su solubilidad en el agua y su disponibilidad. Además, este pretratamiento se realiza a temperatura normal y presión atmosférica y puede remover eficientemente la lignina sin la

formación de subproductos tóxicos. La ozonización se ha aplicado a diversos productos de desecho de la agricultura y forestales. La ozonización ha probado ser altamente efectiva en la deslignificación de la paja de trigo, aserrín de álamo, paja de centeno y de herbáceas energéticas y en la mejoría en el rendimiento de los azúcares después de la hidrólisis. Williams (2006) logró una degradación de la lignina del 49.0 %, cuando el rastrojo de maíz fue descompuesto con una ozonización. Su hallazgo fue confirmado posteriormente por García-Cubero et al. (2009), quienes obtuvieron unos rendimientos de la sacarificación enzimática del 88.6 % y 57.0 % comparados con 29.0 % y 16.0 % en la paja de trigo y centeno sin ozonización, respectivamente. En un estudio efectuado por Travaini et al. (2013) el bagazo de caña de azúcar fue pretratado con ozono para incrementar su digestibilidad obteniendo altos rendimientos de glucosa y xilosa. Panneerselvam et al. (2013) encontraron que la ozonización deslignificó herbáceas energéticas arriba del 59.9 %. En un estudio diferente realizado por Barros et al. (2013) encontraron que en la hidrólisis del bagazo de caña de azúcar y paja inicialmente ozonados a 0.5 L/min seguida de una molienda con disco húmedo resultaron en unos rendimientos de glucosa del 89.7 % y 63.1 % para bagazo y paja, respectivamente. Cuando la biomasa fue primero sujeta a la molienda con disco húmedo seguida de la ozonización, el rendimiento de glucosa fue de 81.1 % para el bagazo y 92.4 % para la paja. Los autores concluyeron que la ozonización puede adecuarse mejor a una materia prima que a la otra, lo cual indica que la eficiencia hidrolítica subsecuente puede variar. Por otra parte, el requerimiento de grandes cantidades de ozono es el principal inconveniente de la ozonización, lo cual puede elevar el costo del proceso.

Cheng et al. (2015a) realizaron la ozonización de rastrojo de maíz para mejorar su digestibilidad enzimática. Estudiaron el efecto interactivo del tamaño de partícula de la muestra y el contenido de humedad en la ozonización. Después de la ozonólisis, la lignina y el xilano decrecieron mientras que la celulosa fue afectada un poco solamente en todos los experimentos. Se encontró que el tamaño más pequeño de partícula es mejor para la ozonólisis. El estudio también reveló que la relación entre el agua libre y el límite de ésta es un factor clave en la ozonólisis. Los mejores resultados en la ozonólisis fueron obtenidos con malla de 300 y humedad de 60 %, en donde más de 75 % de la lignina fue removida. El

rendimiento de la glucosa después de la hidrólisis enzimática se incrementó de 18.5 % a 80 %.

Cheng et al. (2015b) efectuaron la ozonización de rastrojo de maíz y la hidrólisis enzimática de los azúcares fermentables. Estudiaron el efecto del tratamiento con ozono en el rastrojo de maíz con diferentes tamaños de partícula y humedad. Los resultados mostraron que un tamaño pequeño de partícula ($< 48 \mu\text{m}$) del rastrojo de maíz y una humedad del 60 % fueron los óptimos. El contenido de lignina disminuyó a 2.96 % de 15.04 % (original) y el rendimiento de la sacarificación se incrementó a 39.80 % de 9.17 %. El comportamiento lineal entre el consumo de ozono y la degradación de la lignina, revelan que el ozono reacciona principalmente con la lignina.

Feng et al. (2015) combinaron separadamente un pretratamiento con ozono y otro con molino de bolas para mejorar la hidrólisis enzimática de la paja de maíz. El rendimiento de la glucosa y la xilosa de la paja de maíz tratada con ozono por 90 min seguida de un tratamiento con molino de bolas por 8 min, alcanzó 407.8 y 101.9 mg/g-paja, respectivamente, con una carga de celulasa de 1.5 FPU/g-paja, el cual fue 5 veces mayor que el rendimiento de la paja sin tratamiento.

Eqra et al. (2014) estudiaron el efecto de la ozonólisis como pretratamiento para aumentar la digestibilidad enzimática del bagazo de caña de azúcar, obtuvieron 67 % de eficiencia comparada con 20 % de bagazo no ozonado. La mejor eficiencia fue obtenida con una humedad del 50 % en peso y un tiempo de retención de 3.5 horas. El estudio también reveló que un tamaño pequeño de partículas de bagazo mejoró la eficiencia de la ozonólisis. El ozono ataca a la lignina, liberando compuestos solubles de menor peso molecular, principalmente ácidos orgánicos como el ácido fórmico y acético, lo cual puede resultar en un descenso del pH de 6.5 a 2.

Tudare et al. (2013) evaluaron la ozonificación de la cascarilla de arroz saturada con agua en un reactor de lecho fijo para disminuir el contenido de lignina. Para ello, la cascarilla fue caracterizada en términos de composición de la fibra y ozonificada a distintas condiciones de operación para evaluar los efectos del pretratamiento en el cambio de la composición

de la fibra. Se obtuvo un porcentaje de carbohidratos de 65 %, que señala a la cascarilla de arroz como una fuente potencial para la producción de bioetanol. El consumo de ozono disminuyó con el aumento del flujo volumétrico de aire, a consecuencia de la disminución, tanto de la concentración de ozono inicial como del tiempo de residencia del gas en el lecho. El ozono logró una disminución de 13.26 % de lignina en la ozonificación simple y para la ozonificación consecutiva de 14.04 %. La doble ozonificación no se considera una alternativa operacional de mejora de la efectividad de la ozonificación a las condiciones de operación establecidas.

Panneerselvam (2013) investigó el efecto del ozono en 4 herbáceas energéticas. Los experimentos se llevaron a cabo para optimizar la ozonólisis a 3 diferentes concentraciones de ozono (40, 50 y 58 mg/L) con 2 diferentes configuraciones del reactor (flujo unidireccional y flujo inverso). El tamaño de partícula fue de 2 mm. La optimización de la hidrólisis enzimática de los sólidos pretratados se efectuó usando sólidos pretratados con lavado y sin lavado a 3 diferentes concentraciones de la enzima (0.1, 0.2 y 0.3 g/g biomasa) Los resultados indicaron que el lavado de los sólidos mejoró la conversión de los azúcares de 34.3 % a 100 %. Un estudio comparativo de un pretratamiento alcalino de las herbáceas energéticas con 1 % de NaOH a 121°C por 60 min, indicó que 2 de las herbáceas energéticas tuvieron una mayor conversión de azúcares, mientras que no se observó una diferencia significativa con la ozonización de las otras 2 herbáceas energéticas. Los resultados mostraron que la ozonólisis fue un método efectivo de pretratamiento que removió un máximo de 50.9 % de lignina sin degradación de celulosa.

Toyokazu et al. (2012) llevaron a cabo una ozonólisis y una subsecuente molienda con molino de discos de cedro japonés para mejorar la producción de azúcares mediante sacarificación enzimática. Cuando el contenido de humedad alcanzó más del 40 %, el consumo de ozono decreció, resultando una menor deslignificación. El tratamiento con ozono remueve lignina principalmente, pero también pequeñas cantidades de polisacáridos. La aplicación de la molienda con molino de discos seguida de un tratamiento con ozono incrementa el rendimiento de glucosa y xilosa, pero no tiene un efecto significativo en el rendimiento de la manosa.

García-Cubero et al. (2009) efectuaron un pretratamiento de paja de trigo y centeno con ozono para incrementar la hidrólisis enzimática de azúcares fermentables, en un reactor de lecho fijo bajo condiciones ambientales. El contenido de lignina insoluble en ácido de la biomasa se redujo en todos los experimentos, generándose degradación de hemicelulosa. Se obtuvieron rendimientos de la hidrólisis enzimática de 88.6 % y 57 %, comparada con el 29 % y 16 % de la paja de trigo y centeno sin pretratamiento, respectivamente.

Sugimoto et al. (2009) efectuaron un estudio encaminado a utilizar biomasa lignocelulósica como materia prima para bioetanol, llevaron a cabo un pretratamiento con ozono al aserrín de Cedro Japonés y otros tres desechos lignocelulósicos. Se logró una exitosa degradación de la lignina mediante el pretratamiento con ozono del aserrín de Cedro Japonés y más del 90 % de los polisacáridos fueron convertidos a azúcares monoméricos con la sacarificación enzimática. Este pretratamiento con ozono también fue efectivo con otros materiales lignocelulósicos, tales como el aserrín del ciprés Hinoki, maderos y desperdicio de tableros. La producción de etanol con la simultánea sacarificación y fermentación del aserrín de Cedro Japonés pretratado con ozono fue también exitosa. Se demostró que el pretratamiento con ozono incrementa la susceptibilidad enzimática y permite la producción de etanol a partir de la biomasa lignocelulósica.

Binder et al. (1980) trataron paja de trigo con ozono para remover lignina e incrementar su biodegradabilidad. El ataque del ozono a la paja no es selectivo. Una reducción del 50 % del contenido original de lignina es óptima para la hidrólisis enzimática. Después del tratamiento, 75 % de la celulosa en la paja es degradada en 24 h comparada con el 20 % de la paja sin tratamiento. Durante la ozonización, la lignina es convertida a productos solubles los cuales tienen un alto grado de biodegradabilidad, generándose subproductos útiles.

Deslignificación con ozono para el blanqueo de pastas de papel. La deslignificación con ozono también puede utilizarse para el blanqueo de pastas de papel. Daode (2014) patentó una tecnología de fabricación de papel, mediante un proceso de obtención de pulpa libre de contaminación, libre de olores, ahorradora de energía, amigable con el ambiente y que opera a temperatura normal. Esta tecnología comprende los siguientes pasos:

desodorización con agua ozonada, desinfección, limpieza, corte; inmersión en agua ozonada con químicos; catálisis y degradación biológica; fibrilación mecánica de la pulpa; blanqueo con agua saturada con ozono; concentración, secado y empaclado de la pulpa. Se aprovechan como materia prima a los residuos domésticos clasificados y el costo de producción se reduce. No se generan suspensiones, se logra una descarga cero a los cuerpos de agua y el agua es reusada de manera totalmente cerrada. Las tecnologías convencionales no tienen estas ventajas y esta tecnología de obtención de pulpa tiene un alto rendimiento.

Gilli et al. (2012) estudiaron el tratamiento con ozono de pulpa kraft con alto número de kappa usando un espectroscopio Fourier infrarrojo transformado de polarización modulada y un microscopio de fuerza atómica. La información complementaria de los dos métodos permitió un análisis detallado de los sitios de reacción en las fibras, y proporcionaron una vista detallada del mecanismo de reacción de la deslignificación con ozono. La pulpa con baja consistencia fue ozonada en un reactor presurizado de 1 L con un mezclador empotrado de corte medio. La deslignificación de la pulpa se hizo a 60°C y a un pH de 6. A lo largo de todo el proceso de deslignificación se mantuvo una sobrepresión de 1.5 bar para disolver más ozono en la suspensión. Se demostró que la reacción con el ozono es proporcional a la superficie expuesta de la lignina. Posteriormente, se observó que la celulosa y la hemicelulosa no fueron oxidadas con el tratamiento con ozono, siempre que esté disponible una cantidad suficiente de lignina en la superficie o dentro de la fibra, en virtud de que para la oxidación de los anillos aromáticos de la lignina se necesita menos energía de activación que para la oxidación de los grupos OH- de la celulosa y la hemicelulosa.

Hostachy (2010) aseguró que al seleccionar el ozono en el proceso de blanqueo, muchas fábricas de pulpa, en distintas partes del mundo, que producen pulpas blanqueadas de madera dura y madera blanda, han mejorado la calidad del producto, el impacto ambiental y el rendimiento del proceso. En los tres últimos años, se han realizado progresos significativos en el uso del ozono para la práctica de blanqueo verde, favoreciendo la producción de reactivos químicos in situ, incluyendo la completa reutilización de subproductos, minimizando la huella ecológica y reduciendo los costos de operación. En

cuanto a la optimización de la producción química in situ, el concepto general se basa, actualmente, en el reciclaje del 100 % de oxígeno, puesto que cada molécula de oxígeno se utiliza dos veces: primero para producir el ozono y en segundo lugar, para otros usos como la deslignificación con oxígeno, la oxidación del licor blanco y el tratamiento de las aguas residuales. El blanqueo verde también se refiere a la evaluación y la posibilidad de reducir la huella ecológica de todo el proceso. Teniendo en cuenta las emisiones de carbono para la fabricación de productos químicos para el blanqueo, la cadena de suministro (transporte, almacenamiento) y el requerimiento de energía local, se puede demostrar que la adopción del blanqueo verde con ozono reduce las emisiones de carbono entre un 40 a 60 % en comparación con el proceso convencional basado, principalmente, en el dióxido de cloro. Finalmente, está demostrado que la adopción de la práctica del blanqueo verde no sacrifica la calidad de la pulpa, por el contrario, abre oportunidades para el desarrollo de nuevos grados de papel en un entorno cambiante.

Lachenal et al. (2009) realizaron un estudio para entender porque, en el blanqueo de la pulpa, la brillantez del punto final es tan difícil de ganar a pesar del bajo contenido residual de cromóforos, varios compuestos modelo que representan las estructuras químicas que siguen estando presentes en la pulpa semi-blanqueada, fueron sometidos a diferentes cargas de dióxido de cloro y ozono. Dependiendo del modelo (quinonas o fragmentos de lignina) y del reactivo, se obtuvieron diferentes resultados. Cuando el ClO_2 reacciona con fragmentos de lignina, se generan nuevos cromóforos coloreados, los cuales fueron resistentes a una posterior degradación. El O_3 también produce nuevos grupos coloreados. Sin embargo, posteriormente fueron enteramente degradados con un exceso de reactivo. Estos resultados pueden explicar la resistencia de la pulpa al dióxido de cloro en el blanqueo final y la mejor eficiencia del tratamiento con ozono para este propósito. Las condiciones de una etapa de ozono en el final de una secuencia de blanqueo no fueron tan críticas como cuando el ozono sirve como agente deslignificante. Se ha demostrado que la etapa de ozono puede ser favorecida a altas temperaturas (80°C).

Yan (2009) desarrolló para Metso un proceso Kraft modernizado en el cual se incluyen una cocción compacta, un difusor de presión, un tamizado Delta, una prensa de doble rodillo,

una etapa de deslignificación con oxígeno y una etapa de blanqueamiento con ozono de alta consistencia, con lo cual se logra un incremento en el rendimiento, una cocción homogénea de las astillas mezcladas, una reducción del consumo de agua y energía y una minimización de la descarga del filtrado, por lo que decrece la carga ambiental.

Ventorim et al. (2008) investigaron las velocidades de reacción de la lignina y los ácidos hexenurónicos (HexA) con dióxido de cloro, ozono y ácido sulfúrico. En las pulpas del proceso kraft con eucalipto, deslignificadas con oxígeno y sin blanquear, que contienen lignina y HexA, solamente HexA, o solo lignina reaccionan con dióxido de cloro, ozono y ácido sulfúrico bajo las típicas condiciones de blanqueo. Las máximas velocidades de reacción del dióxido de cloro con la lignina y HexA fueron de 57.2 y 26 mmol/kg min, respectivamente, para pulpa sin blanquear, 26.7 y 13 mmol/kg min, respectivamente, para pulpas deslignificadas con oxígeno. Las máximas velocidades de reacción del ozono con la lignina y HexA fueron de 58.6 y 132 mmol/kg min, respectivamente, para pulpa sin blanquear, 56.8 y 134 mmol/kg min, respectivamente, para pulpas deslignificadas con oxígeno. Las máximas velocidades de reacción del ácido sulfúrico con la lignina y HexA fueron de 1.11 y 0.93 mmol/kg min, respectivamente, para pulpa sin blanquear, 1.95 y 0.80 mmol/kg min, respectivamente, para pulpas deslignificadas con oxígeno. El dióxido de cloro reacciona más rápido con HexA en presencia de lignina residual. Los resultados de la cinética sugieren que el tratamiento con ozono de la pulpa, cuando sea justificable, debe seguir pero no preceder de una oxidación con dióxido de cloro. La lignina residual y HexA en la pulpa sin blanquear reaccionan dos veces tan rápido con el dióxido de cloro que con la lignina y HexA presentes en la pulpa deslignificada con oxígeno, en cambio el tipo de pulpa no tuvo un efecto significativo en la reactividad de la lignina y HexA hacia el ozono.

Roncero (2006) estudió, en una primera parte, el incremento en la selectividad del blanqueo con ozono. Para esto se realizó un estudio de la aplicación de los distintos tratamientos antes, durante y después de esta etapa. Los resultados obtenidos mostraron que es conveniente realizar un postratamiento con borohidruro de sodio, que resultó ser muy eficiente, debido a su elevado potencial reductor de los grupos carbonilo. Los resultados más beneficiosos en la etapa con ozono se obtuvieron a un pH ácido, lo que indica que el

pH tiene un efecto importante en la selectividad del ozono. La segunda parte del estudio se basó en el pretratamiento enzimático con xilasa aplicado a una pulpa de eucalipto, con el que se logró un efecto “estimulador” de blanqueo, ya que se incrementa la facilidad de blanquear en las posteriores etapas de blanqueo, permitiendo una reducción del consumo de reactivos.

Torres et al. (2004) estudiaron una secuencia de blanqueo de una pulpa de eucalipto, deslignificada con oxígeno y obtenida de un proceso Kraft, usando una etapa de ozono (Z), seguida de otra etapa con peróxido de hidrógeno (P). Los tratamientos con ozono se llevaron a cabo a escala de laboratorio con un equipo automatizado nuevo, a temperatura ambiente y a un pH de 2.5. La etapa Z fue modelada usando un plan estadístico secuencial de cuatro variables, con los siguientes intervalos: 10–20 g masa de la pulpa, 20–50 mg/L concentración de ozono a la entrada, 80–220 L/h flujo de ozono y 0.25–0.65 % dosis de ozono. Se examinó la influencia de estas variables en varias propiedades de la pulpa después de las etapas Z y P. Los modelos definidos de los resultados obtenidos predijeron, en la etapa Z, variaciones en la brillantez ISO, en la viscosidad intrínseca y número de kappa de 74.6–85.6 %, 496–876 mL/g y 0.44–2.27, respectivamente. Para la etapa P, los modelos predijeron variaciones en la brillantez ISO y viscosidad intrínseca de 84.2–92.7 % y 568–857 mL/g, respectivamente. Es posible obtener pulpa de eucalipto blanqueada con una brillantez sobre 89 % ISO y una viscosidad intrínseca sobre 800 mL/g. La variable que influyó más fuertemente en las propiedades de la pulpa fue la dosis del ozono.

Roncero et al. (2003) estudiaron la influencia del pH en las propiedades de la pulpa mediante el análisis del blanqueo con ozono de una pulpa de eucalipto proveniente de un proceso Kraft. Las constantes de velocidad de la deslignificación y la remoción de cromóforos decrecen con el incremento en el pH, mientras que la constante de velocidad de la degradación de la celulosa se incrementa. La selectividad del proceso fue 6 veces mayor a un pH de 2.5 que a un pH de 10. Hubo una porción de la lignina que fue inaccesible, que no pudo ser removida con el ozono, incluso, a dosis altas se promueve una fuerte degradación de la celulosa. A dosis altas de ozono y pH ácido, el ozono reacciona en primer

lugar con la porción cristalina de la celulosa, en cambio, con pH alcalino reacciona indiscriminadamente con la celulosa amorfa y cristalina.

Zambrano et al. (2003) demostraron que el empleo de ozono en medio acético presenta una alta selectividad y eficiencia en la deslignificación de la pulpa Acetocell. Después del tratamiento con ozono, se obtuvieron blancuras de hasta 57 % ISO y un número de kappa de 1.5, alcanzando hasta un 90 % de deslignificación en una sola etapa. Sin embargo, no se obtuvo una efectiva elevación de la blancura.

Parkinson (2002) logró la deslignificación de maderas duras con ozono en 15 s, en un reactor desarrollado por Hydro Dynamics. En comparación con un tiempo de residencia típico de la industria de alrededor de 1 h, para mezcladores convencionales. El ozono es adicionado a la pulpa corriente arriba del reactor, el cual cuenta con un rotor cuya superficie tiene múltiples cavidades. En las pruebas, el rotor se operó a velocidades de 300-1,600 rpm con un motor de 150-HP. Las burbujas producidas por las cavidades rompen las burbujas del O₃ en la pulpa a burbujas microscópicas. La combinación de las fluctuaciones de presión y el incremento del área superficial del ozono resulta en una mezcla más rápida. Se obtuvo una reducción del número de kappa de 1-1.2 por kg de O₃, contra 0.8-1/kg de las plantas comerciales. El reactor se operó de 45-50 psig y a poco más de 50°C, comparado con 100-130 psig y alrededor de 50°C para los mezcladores comerciales. Un reactor ya está en uso comercial en una planta papelera, para la oxidación del licor negro.

Barba et al. (2002) evaluaron la producción de pulpa de celulosa blanqueada a partir de la hierba del elefante (*Miscanthus sinensis*) mediante un proceso de dos etapas con sosa y una secuencia de blanqueo libre de cloro (TCF por sus siglas en inglés), basada en ozono. El proceso de obtención de pulpa con impregnación rápida y vapor implica la impregnación del material lignocelulósico con el licor de cocción, el retiro del exceso de licor y una rápida cocción con vapor del material impregnado a 180-200°C por un corto tiempo. Se experimentó con una secuencia de blanqueo TCF basada en ozono. Se determinaron las propiedades de la pulpa blanqueada. Se obtuvo un número de Kappa de 19 con la impregnación a una carga alcalina de 30 ± 0.1 % de ácido carboxílico de antraquinona y

cocción a 180°C por solo 15 min. Se redujo el número de Kappa a 16 extendiendo el tiempo de cocción a 26 min. El consumo del álcali durante la impregnación y cocción fue de 10.2 g NaOH/100 g de *Miscanthus* seca. El rendimiento de la pulpa cribada, la viscosidad intrínseca y brillantez para esta pulpa fueron 54.6 %, 913 mL/g y 37.3 %, respectivamente. Después del blanqueo, la pulpa tuvo una brillantez ISO de 87.4 % y una viscosidad intrínseca de 700 mL/g. Con la refinación se le proporcionaron unas óptimas propiedades de resistencia a la pulpa blanqueada a 4500 revoluciones (71°SR): longitud de ruptura 7.2 km, índice de tensión 72 N m/g e índice de explosión 4.3 kN/g. El índice de rasgado fue de 7.9 mNm²/g a este grado de refinación.

Barquinero et al. (2000) expusieron las experiencias obtenidas a escala de laboratorio en el empleo de ozono como agente de blanqueo para las pulpas químicas de bagazo con el objeto de eliminar el uso del cloro y sus derivados en las etapas iniciales del blanqueo y en igual medida la contaminación del ambiente. Se obtuvieron buenas propiedades en brillantez y resistencia para la pulpa blanqueada con ozono en la primera etapa y dióxido de cloro en la segunda (ZD).

Van Heiningen et al. (1998) optimizaron una secuencia de blanqueo para un proceso ALCELL. Encontraron que las condiciones de operación óptimas para la etapa de ozono Z, aplicadas a una pulpa sin blanquear, lavada y con un número de kappa de cerca de 28, fueron: una carga de ozono de 2 %, 30 % en peso de etanol en agua como el líquido de impregnación, una temperatura de alrededor de 10°C y un pH de 2.0. Bajo estas condiciones, la degradación de los carbohidratos fue mínima, como lo indicó un decremento en la viscosidad de, solamente, 2 a 3 mPa s. La subsecuente etapa de lavado con alcohol (etapa A) se realizó a 65°C, 10 % de consistencia y con 70 % en peso de alcohol en agua. El tiempo de residencia del gas en el reactor no afectó la eficiencia de deslignificación con ozono y la selectividad del ozono (lignina-carbohidratos).

Contreras et al. (1997a) investigaron la deslignificación en dos etapas del bagazo de caña de azúcar con ácido acético y ozono. La mejor pulpa se obtuvo con una solución acuosa de ácido acético (80 % en volumen) a 145°C, durante 60 min. La relación líquido/bagazo (L/B)

fue de 10:1 y el número de kappa fue de 44; el cual se redujo a 10 en la etapa con ozono, debido a la selectividad en el medio con ácido acético. La pulpa alcanzó una brillantez de casi 70 %. Las propiedades de resistencia fueron similares a las obtenidas con pulpa de sosa sin refinación y mejores que las pulpas acetosolv.

Contreras et al. (1997b) aplicaron una segunda etapa de deslignificación con gas ozono de la pulpa de bagazo obtenida con ácido acético. El número de kappa se redujo de 44 a 10 con 3 % de ozono (basado en la pulpa seca). En virtud de que la pulpa del bagazo se obtuvo con una solución acuosa de ácido acético (80 % en volumen), la selectividad de la etapa con ozono se favorece y no es necesario acidular la pulpa, la cual tiene un pH = 1.7. La consistencia de la pulpa para la ozonización fue del 40 % y esta etapa se llevó a cabo a temperatura ambiente. Las propiedades físicas de la pulpa fueron mejoradas con el tratamiento con ozono.

Ruiz et al. (1997) estudiaron la selectividad de deslignificación con ozono de una pulpa kraft de pino, demostrando que el ácido fórmico incrementa la cantidad de ozono transferido, su accesibilidad a la lignina y también previene la degradación de la celulosa.

Shrinath (1997) desarrolló un modelo de la cinética y la transferencia de masa para la reacción del ozono con una pulpa de eucalipto de alta consistencia producida por un proceso de dos etapas, sosa-antraquinona (AQ) y oxígeno. Se escogió un reactor de lecho fijo, como resultado de la fase de evaluación y se usó para los estudios de blanqueo con ozono. Las pulpas sin blanquear con bajo número de Kappa se someten más rápidamente a la deslignificación que las pulpas sin blanqueo con alto número de Kappa. Siendo el pH óptimo de 1 a 3.

Grist et al. (1997) efectuaron secuencias de blanqueo que comprendieron etapas de oxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno/extracción alcalina de pastas de papel de eucalipto de una variedad de Australia, obtenidas de un proceso kraft. Los efluentes líquidos acuosos de cada etapa fueron analizados para aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos carboxílicos y otros subproductos. Los derivados pentafluorobenzil oximas de los aldehídos y cetonas

fueron analizados. La mayoría de los compuestos carbonilo detectados fueron formaldehído, glioxal, dimetilglioxal y acetona. También fueron detectadas unas series homólogas de aldehídos correspondientes a la ruptura de ω -3, 6, 9 y 12 ácidos grasos insaturados. Fueron identificados aldehídos aromáticos en la etapa de oxígeno y en las etapas de alta consistencia con ozono, pero no se encontraron en ninguna etapa de consistencia media con ozono o post-ozono. En todas las etapas se detectaron series de ácidos alquil carboxílicos saturados desde ácido fórmico hasta ácido octacosanóico. Los ácidos fórmico y acético estuvieron presentes con el más alto rendimiento. Solamente se detectaron cantidades traza de ácidos grasos insaturados.

Rounsaville y Rice (1996) aunque el ozono se ha estudiado como un sustituto del cloro en el blanqueo de pulpa para fabricación de papel desde 1949, fue hasta 1992 que el ozono empezó a alcanzar su potencial comercial. En esta evolución, el ozono ha ayudado, por presiones ambientales, a disminuir la descarga de compuestos orgánicos halogenados en las aguas residuales de las plantas papeleras. Gracias a la incorporación de la ozonización en los procesos de blanqueo, no solo se minimiza la generación de compuestos orgánicos halogenados (y eliminados en algunos casos), sino que también permite que parte de los licores del proceso se recuperen y que los volúmenes de los efluentes de las plantas de blanqueo se reduzcan. La evolución del ozono, en esta industria de rápido crecimiento, está trazada, y actualmente ya es usado por 14 fábricas de papel y, adicionalmente, cinco más planean usar el ozono para el blanqueo en varios lugares del mundo.

Liebergott (1975) fue pionero en el uso del ozono para el blanqueo de pasta de papel mecánica, transfiriendo esta tecnología del laboratorio a escala de planta piloto, obteniendo mejores pastas, más blancas y brillantes, así mismo se incrementó la resistencia a la tensión y al estallido del papel.

Deslignificación con ozono de aguas residuales de plantas papeleras. Por último, otra aplicación de la deslignificación con ozono es la eliminación de las fracciones de lignina contenidas en las aguas residuales de las plantas papeleras. Michniewicz et al. (2012) investigaron el posible uso del ozono y los procesos de oxidación avanzada para degradar y

eliminar los compuestos de lignina de soluciones acuosas de la industria del papel y la determinación de la dosis requerida de ozono. También se estudió la influencia de los métodos de oxidación en la subsecuente descomposición biológica de los subproductos. Durante la ozonización de las soluciones acuosas alcalinas de lignina, el polímero se degrada hasta un grado que depende de la dosis del ozono. El contenido de lignina decrece a cerca del 40 y 96.6 % a una dosis de ozono de 0.1 y 3.6 mg O₃/mg DQO, respectivamente, acompañada de una caída de la DQO en el intervalo del 8.8-69.6 %. Una dosis de ozono de cerca de 1 mg O₃/mg DQO se requiere para reducir el contenido de lignina en más del 80 %; a tal dosis, la reducción de la DQO fue de cerca del 35 %. La lignina ha probado ser una substancia que es prácticamente no susceptible a la biodegradación bajo las condiciones de la prueba. Se pudo observar un incremento en la susceptibilidad a la biodegradación de los productos de desintegración de la lignina a una apropiada dosis alta de ozono.

Bierbaum y Öeller (2009) crearon estrategias de control para reducir los costos de operación en etapas de ozonización de efluentes de plantas de tratamiento en molinos de papel, así como para mejorar la calidad del efluente. Los efluentes del tratamiento biológico de cinco molinos fueron sujetos a pruebas de laboratorio y planta piloto. En un molino de papel fueron ahorrados 20 % de los costos de operación en una planta de ozono. El retorno de la inversión de tal sistema es de alrededor de 8 meses.

Kaindl y Liechti (2008) desarrollaron un sistema para una planta papelera en Austria, mediante el cual, por primera vez en el tratamiento de agua residual que contenga fracciones de lignina, se puede regular automáticamente una reducción deseada de DQO y por lo tanto, alcanzar exactamente la demanda de ozono. La desventaja de los altos costos para la reducción de DQO puede ser eliminada localizando la etapa de tratamiento avanzado en el lugar correcto dentro del proceso, usando la biofiltración para una eliminación adicional y regulación de la dosis de ozono. Finalmente, fue posible con este proceso mantener los estrictos límites del flujo de salida al mismo tiempo que la producción de papeles más blancos.

Medeiros et al. (2008) investigaron el impacto de una oxidación con ozono en la remoción de compuestos orgánicos de alto peso molecular para mejorar la biodegradabilidad de un efluente de una planta de blanqueo alcalino, usando un reactor semi-batch a diferente pH inicial (12 y 7). Después del proceso de ozonización, la relación de DBO₅/DQO se incrementó de 0.07 a 0.16 y 0.22 para pH inicial de 12 y 7, respectivamente. Así mismo, el color del efluente decreció 48 % y 61 % a pH inicial de 12 y 7, respectivamente. Estos cambios se debieron a la reducción de las fracciones de alto peso molecular del efluente durante la ozonización. La ozonización a una condición inicial neutra fue más efectiva que a una condición inicial alcalina (pH 12) en términos del mejoramiento de la calidad del agua residual y la generación de más compuestos biodegradables.

Rodríguez et al. (2008) propusieron que los procesos de oxidación avanzada (POA) representan una alternativa tecnológica con un gran potencial para el tratamiento de efluentes de naturaleza recalcitrante. En los derivados de la lignina presentes en efluentes de la industria de papel y celulosa (n-alcanos, ácidos grasos, éster), la remoción de color fue superior a 90 %, y la biodegradabilidad medida como DBO/DQO, aumentó de 0.10 a 0.32 cuando el caudal de ozono fue de 4.0 L min⁻¹.

De los Santos Ramos (2007) concluyó que durante 25 minutos de ozonización es posible descomponer totalmente la estructura inicial de lignina presente en el agua residual de la industria papelera, formando mezcla de ácidos simples y no tóxicos: ácido fórmico, ácido maléico y ácido malónico como productos finales.

Assalin et al. (2004) investigaron el impacto en la concentración del ozono (14 y 7 mg/L aplicado por 120 min) y el pH inicial (10 y 12) en la remoción del color, la reducción de la materia orgánica disuelta y los fenoles totales de un efluente de una planta papelera con proceso Kraft. El color resulta de la presencia de la lignina o taninos polimerizados en el agua residual, los cuales no son tóxicos pero pobremente biodegradables. La cinética de la degradación para todos los parámetros a pH 12 fue más lenta que a pH 10. La degradación a pH 10 cesó después de aproximadamente 120 min, por el contrario, para la ozonización a pH 12, el ozono continuó consumiéndose incluso después de 5 h de tratamiento. Cuando la

dosis del ozono se incrementó, la eficiencia de la remoción se incrementó; sin embargo, la eficiencia de la remoción de la materia orgánica disuelta continuó siendo limitada.

Ksenofontova et al. (2003) investigaron la cinética de las reacciones del ozono con soluciones acuosas de sulfonato de lignina (SL) en presencia de los iones de metales de transición Fe^{2+} , Mn^{2+} y Co^{2+} . Se observó que los iones metálicos influyen en la velocidad y el mecanismo de reacción del ozono con el SL. La aceleración de la reacción en presencia del Fe^{2+} fue la más significativa. La oxidación del Me^{2+} en el complejo $[\text{SL}\dots\text{Me}^{2+}]$ fue indicada como la etapa límite de la reacción. Se probó que la adición de los iones metálicos Mn^{2+} y Co^{2+} en las soluciones de SL causó que la destrucción de los anillos aromáticos del SL por el ozono se desacelerara. La adición del catalizador condujo a una destrucción más profunda de las macromoléculas del SL.

Gamal El-Din y Smith (2002) analizaron tres tipos diferentes de reactores de ozono para estudiar los efectos en el diseño del reactor de ozono, configuración, condiciones de operación y ampliación de escala en: (1) eficiencia del proceso de ozonización en la reducción de color, DQO y COT de los efluentes tratados biológicamente de una planta papelerera con proceso Kraft; (2) el incremento en la biodegradabilidad de este tipo de agua residual; y (3) la dinámica del proceso de absorción del gas ozono. Se incluyeron tres tipos de reactores de ozono: (1) reactor de ozono con difusor de burbuja extra-grueso; (2) reactor de ozono con incidencia de chorro; y (3) reactor de ozono con difusor de burbuja fina. Se lograron unos niveles de tratamiento similares en estos reactores de ozono, aunque la columna de burbujas con incidencia de chorro fue más efectiva en el tratamiento de los efluentes de una planta papelerera con proceso Kraft debido a su menor volumen de reactor y a la más baja concentración de ozono a la salida del gas. En consecuencia, los costos de operación de un proceso de ozonización y las instalaciones de destrucción del ozono a la salida del gas serían reducidos en gran medida cuando se implemente un diseño de columna de burbujas con incidencia de chorro para el tratamiento de los efluentes de una planta papelerera con proceso Kraft.

Gamal El-Din y Smith (2001) probaron una columna de burbujas con incidencia de chorro que utiliza dos inyectores venturi para aplicaciones de transferencia de masa del ozono en el tratamiento de agua residual de una planta papelera con proceso Kraft. Los inyectores venturi fueron utilizados para crear turbulencia en los chorros gas-líquido en el ambiente del fluido. Los inyectores fueron localizados en un ángulo de intersección de 125° y la distancia entre los centros de las boquillas fue de 60 mm. La intersección de los chorros gas-líquido causó un incremento en la turbulencia producida en la fase líquida y por lo tanto, maximizó la transferencia de masa gas-líquido. El tratamiento con ozono fue más efectivo en la reducción de color y AOX que en el COT y la DQO de los efluentes tratados biológicamente de una planta papelera. El proceso de ozonización produjo un significativo incremento en la biodegradabilidad del efluente de una planta papelera.

Zhou y Smith (2000) estudiaron la ozonización de agua residual pretratada biológicamente de una planta papelera usando reactores de burbuja fina en laboratorio y a escala piloto para determinar las eficiencias de oxidación, el coeficiente de transferencia de masa (k_{La}) y los factores de mejoramiento (E) debidos a la ocurrencia de las reacciones químicas. Se usó un análisis de sensibilidad basado en la medida de los parámetros del proceso para revelar los efectos interrelacionados de los factores clave en las concentraciones del ozono en el gas de salida. Se demostró que las eficiencias en la remoción del color y del AOX fueron simplemente relacionadas con la cantidad de ozono utilizado, a pesar de la variación de otras condiciones de operación. Además, la velocidad de absorción cayó con la rapidez o régimen cinético instantáneo debido a la ocurrencia de reacciones químicas rápidas. Se encontró que los valores de Ek_{La} variaron substancialmente durante el curso de la ozonización, lo cual indicó que los factores de mejoramiento no fueron afectados solamente por las condiciones de operación sino también por las características del agua residual. Para un efectivo control de las emisiones de ozono en el gas de salida, se deben tomar medidas para minimizar el retomezclado, usar un arreglo de flujo contracorriente y proporcionar un adecuado tiempo de contacto.

Stern y Gasner (1974) Se ha demostrado que con una dosis de ozono de 0.06 lb y 0.78 lb por libra de lignina, en el efluente del blanqueo en una planta Kraft de papel típica, se puede

reducir la densidad óptica (en el intervalo visible) en 82 % y 92 %, respectivamente. La ozonización de la lignina resultó en la producción de una serie de compuestos decolorados, los cuales pueden servir como fuente de carbón para una variedad de microorganismos. Estudios de viabilidad indican que al menos 40 % del material ozonado puede ser transferido a la biomasa de los microorganismos (proteínas), así como otros productos de interés comercial como el ácido fumárico y penicilina.

6.2 ESTUDIOS DE MECANISMOS DE REACCIÓN

Para efectos de esta tesis es muy importante conocer la reacción de la lignina con el ozono y de la lignina con el hidróxido de sodio, por lo que se investigaron publicaciones en las cuales se explican estas reacciones.

Bertaud et al. (2001) estudiaron el mecanismo de reacción que lleva a la ruptura del enlace β -O-4 y la producción de aldehídos aromáticos durante la ozonólisis de estructuras de lignina. El objetivo fue determinar el camino de degradación de un compuesto modelo de lignina (dímero β -O-4: dímero G-G fenólico alquil-aril-éter) sujeto a ozono molecular en solución acuosa. A un pH bajo (usado para favorecer el modo de reacción molecular del ozono) el dímero β -O-4 es deshidratado rápidamente para producir derivados de estireno. Se encontró que el dímero original y su derivado deshidratado reaccionan de forma diferente con el ozono. El enlace C_{β} -H del dímero original es activado por el grupo hidroxil más cercano lo cual permite una adición electrofílica del ozono molecular, llevando a la producción de guayacol y vainillina. El guayacol es degradado posteriormente a para-hidroquinona y para-benzoquinona como subproductos finales de la reacción. El ozono molecular reacciona con el derivado deshidratado (estireno) de acuerdo a una ciclo-adición dipolar que produce homovainillina y guayacol. Debido, probablemente, a la gran reactividad del ozono con anillos aromáticos activados y posiblemente por una reacción secundaria tal como la ruptura Bayer-Villiger, la vainillina fue detectada como un compuesto traza.

Létumier et al. (1999) estudiaron la reactividad del ozono con modelos de lignina tales como la vainillina y el deshidro-di-iso Eugenol (DHDIE) en solución de metanol. Los subproductos

primarios formados fueron caracterizados con cromatografía de gases y espectrometría de masas y se sugirió un posible mecanismo para la formación de estos subproductos. En la presencia de cantidades catalíticas de un complejo tetra-azamacrocíclico de manganeso, se identificaron otros derivados de la degradación durante la ozonización del DHDIE, con lo que se comprueba que el complejo induce una reactividad diferente del ozono hacia el modelo. Durante la ozonización de la vainillina en metanol, se observó la formación del diacetal, y después con la ruptura del enlace 3, 4 y con una condensación intermolecular se caracterizaron dos isómeros de lactona. Además, se detectaron derivados de furano como subproductos menores de la reacción. La ozonización del dímero DHDIE en metanol demostró que el ataque del ozono a los átomos de carbono 3, 4 de los anillos fenólicos A y B fue la reacción principal. En la presencia del complejo de manganeso la vainillina fue rápidamente transformada en diacetal y lactona. Finalmente, una peculiar reactividad del dímero se evidenció con el complejo de manganeso como catalizador, en virtud de que el puente entre los anillos A y B fue fracturado fácilmente.

Dimmel y Schuller (1986) sintetizaron compuestos modelo de lignina conteniendo un anillo fenólico "A", α -OH, y β -aril éter (anillo "B"), con diferentes sustituyentes en los anillos A y B, los cuales fueron degradados bajo una variedad de condiciones de solución de hidróxido de sodio. Los cambios del sustituyente en el anillo B tienen un mayor efecto en las reacciones de fragmentación de los modelos. Los cambios en el anillo A mostraron solamente un pequeño efecto. Esta relación entre sustituyente-reactividad indica que el paso lento en el mecanismo de la fragmentación del modelo, bajo estas condiciones, es la ruptura del enlace β -aril éter.

6.3 ESTUDIOS DEL BAGAZO DE AGAVE PARA FABRICAR PAPEL

En cuanto al bagazo del agave para fabricar papel, Sepúlveda et al. (2011) reportan que actualmente el bagazo del agave de la industria del tequila se está utilizando para la fabricación de papel, a escala muy pequeña, de forma artesanal con funciones decorativas y para envases.

Lñiguez Covarrubias et al. (2001) obtuvieron papel a partir de las pencas del *Agave tequilana Weber azul* mediante un proceso de pulpado con sosa, el papel producido tenía una resistencia a la tensión comparable al papel fabricado con fibras de pino y eucalipto, pero la resistencia a la explosión y al rasgado fue menor.

Sanjuán Dueñas y Grellmann (1987) presentaron un estudio por separado de las secciones: hojas (penca) y núcleos (piña), de cuatro especies de agave que se desarrollan en México: *Agave tequilana weber* (Jalisco), *Agave potatorum zucc* (Oaxaca), *Agave cochlearis jacobi* (San Luis Potosí) y *Agave atrovierens karw* (maguey pulquero o manso). A cada especie se le desmeduló y se evaluó el porcentaje de fibra. Al material desmedulado se le determinó el contenido de médula residual mediante hidrólisis de carbohidratos y cromatografía líquida de alta presión, así como su composición química. El material desmedulado fue base para la obtención de pulpa celulósica mediante los procesos químicos (sosa y bisulfito ácido) y químico-mecánicos (sosa y sulfito alcalino). A las pulpas así obtenidas se les evaluaron sus propiedades químicas y físico-mecánicas. Respecto a los procesos químicos aplicados en función de las propiedades físico-mecánicas obtenidas, el proceso a la sosa es el que mejores resultados proporcionó. En cuanto al comportamiento individual de cada especie en sus respectivas secciones, se encontró que la pulpa obtenida mediante el proceso a la sosa con la penca del agave de S. L. P. fue la que arrojó mejores resultados.

Enríquez Ríos (1981) realizó un estudio de prefactibilidad para la obtención de pulpa celulósica a partir del maguey tequilero.

6.4 ESTUDIOS DE OTROS RESIDUOS AGRÍCOLAS PARA FABRICAR PAPEL

En lo que se refiere a otros residuos agroindustriales para fabricar papel, Laftah y Abdul Rahman (2016) efectuaron una revisión de la composición química de las materias primas que no sean madera y las ventajas y desventajas de los diferentes métodos para obtener pasta de papel. El principal objetivo del artículo es investigar el uso potencial de las hojas de la piña como materia prima para la producción de papel. Las ventajas del proceso con solventes orgánicos para obtener pasta de papel sobre otras técnicas en términos de la escala de producción, el consumo de agua, energía y químicos, y la calidad de la pulpa deben

ser las razones para adoptar este proceso en la futura producción de pulpa a partir de hojas de piña de desecho. Las hojas de la piña son celulósicas, un abundante residuo agrícola de la industria de la piña, con una composición química alta en contenido de celulosa (70 % - 82 %). Los principales factores del alto potencial de las fibras de las hojas de la piña para ser utilizadas como una materia prima alternativa en la industria del papel son: sus buenas propiedades mecánicas, que es un recurso renovable y el bajo costo de las fibras.

Jeetah et al. (2015) investigaron la viabilidad de producir cartón a partir de la cáscara del arroz. Se usó un proceso de maceración para producir cartón de sus pulpas. El fluido de maceración se preparó mezclando 1 parte de solución de peróxido de hidrógeno al 30 %, 4 partes de agua destilada y 5 partes de ácido acético glacial. Para una evaluación comparativa, además de la cáscara de arroz, se usaron bagazo y desechos de papel. Posteriormente se mezclaron en diferentes proporciones y se determinó su resistencia mecánica. La cáscara de arroz contenía 15.2 % de lignina y 20.56 % de ceniza, mientras que el bagazo tenía 13.7 % de lignina y 2.23 % de ceniza. El periodo de maceración de la cáscara de arroz y el bagazo fue de entre 6 y 15 días y 5-10 días con el correspondiente rendimiento de 40.44-46.55 % y 36.76-46.01 %, respectivamente. El contenido promedio de lignina en la pulpa de cáscara de arroz y en la pulpa de bagazo fue de 2.9-3.09 % y 2.43-2.95 %, respectivamente. La resistencia a la tensión, a la compresión y al estallido del cartón de cáscara de arroz fue de 11.31 N m/g, 1.11 kN/m y 0.84 kPa m²/g, respectivamente.

Bhanu Rekha et al. (2013) estudiaron la conveniencia de usar las fibras del bagazo para productos higiénicos absorbentes mediante un proceso de deslignificación enzimática. Las fibras de bagazo fueron deslignificadas con un método amigable con el ambiente, usando la enzima lacasa. Estas fibras ya deslignificadas continuaron estando rígidas y así no pueden ser usadas para aplicaciones en productos higiénicos. Por lo cual, estas fibras fueron convertidas en pulpa. Las fibras de bagazo deslignificadas y la pulpa mostraron una gran absorbencia y un bajo contenido de lignina comparado con la materia prima.

Borrero patentó en el año 2011 un proceso que permite obtener fibra de celulosa de alta resistencia a partir de residuos de la caña de azúcar, específicamente, utiliza las hojas de la

caña de azúcar. En este proceso se requiere solo una pequeña cantidad de “sal de Moore”. (Polanco, 2013).

Jaouadi et al. (2011) estudiaron la influencia de las condiciones de pulpeo del Agave americana L., temperatura (100-120°C), tiempo de reacción (60-120 min) y concentración de la sosa (4-8 %) en el rendimiento, índice kappa, brillantez, viscosidad, resistencia a la tensión, resistencia al estallido y resistencia al rasgado. Los resultados mostraron que se pueden obtener propiedades físicas y mecánicas aceptables a 107°C, por 60 min y 6 % de concentración de sosa

El Instituto Tecnológico de Embalaje, Transporte y Logística (ITENE) trabaja en colaboración con seis centros europeos en el proyecto CORNET Sonopulp, en el cual se desarrolla y mejora los procesos basados en técnicas de ultrasonido para la fabricación de pasta de papel a partir de materias primas celulósicas procedentes de cultivos anuales y residuos agrícolas. Este proyecto reduce el consumo energético frente a los procesos actuales y aprovecha los subproductos de las fibras celulósicas para la obtención de biomateriales compuestos y el tratamiento de los licores del procesado de las fibras para generar biogás (Csoka y Locre, 2011).

Yichao et al. (2010) investigaron el efecto de la extracción con agua caliente en la producción alcalina de pulpa, así como, las propiedades del licor negro y la resistencia del papel obtenido del bagazo de caña de azúcar. La extracción fue realizada a 160°C por 30 min, donde 13.2 % de la masa se disolvió en el licor de extracción. El bagazo sin tratamiento y bagazo con extracción fueron digeridos con un procesos con sosa y sosa-antraquinona al 17 % y 15.5 % (con 0.1 % de antraquinona) de carga alcalina (NaOH). La temperatura de cocción fue de 160°C y 155°C, respectivamente. La pulpa del bagazo con extracción tuvo un número de Kappa menor y una mayor viscosidad comparada con la pulpa de bagazo sin tratamiento. El licor negro de la pulpa del bagazo con extracción tuvo un menor contenido de sólidos, menor viscosidad y menor contenido de sílica que la pulpa de bagazo sin tratamiento. La extracción con agua caliente resultó en un menor consumo de químicos para el blanqueo y por lo tanto, menor formación de organoclorados. Las resistencias a la

tensión y al estallido fueron menores, pero la resistencia al rasgado, opacidad y freeness de la pulpa fueron mayores cuando se aplicó la extracción con agua caliente.

González-García et al. (2010) cuantificaron el impacto ambiental asociado a la manufactura de pulpa y papel de alta calidad mediante un proceso de cocción con sosa-antraquinona, utilizando materia prima que no sea madera, para esto evaluaron al lino y al cáñamo como materia prima. De acuerdo con los resultados, el impacto ambiental es causado principalmente por la producción de químicos, electricidad y fibras (actividades agrícolas), debido a la emisión de gases de efecto invernadero, emisiones de compuestos de fósforo y nitrógeno. Las actividades dentro de la fábrica de papel presentaron una menor contribución en casi todas las categorías, excepto calentamiento global (15 %) y eutrofización (6 %), así como agotamiento de la capa de ozono (25 %).

Huang et al. (2008) efectuaron pruebas de producción de pulpa con bagazo de caña de azúcar, usando NH_4OH - KOH en presencia de antraquinona, para el propósito de reducir el problema del licor negro en este proceso. Se investigaron las condiciones óptimas del proceso. Los resultados experimentales indicaron que este proceso es particularmente adecuado para la producción de pulpa con bagazo, en el cual el bagazo fue deslignificado en un 80 % y el rendimiento fue de 65 %, con estas condiciones óptimas: 5 % KOH , 35 % NH_4OH , relación líquido bagazo de 6, temperatura de 165°C y el tiempo en que se mantiene esta temperatura de 60 min. Este proceso nuevo para la producción de pulpa proporciona papeles con alta resistencia a la tensión del orden de 51.6 N m/g. Hay una buena perspectiva de utilizar el licor negro, el cual contiene nitrógeno, fósforo, potasio y lignina amoniacal, como fertilizante para la producción agrícola.

Khistorva et al. (2006) examinaron la viabilidad del bagazo de caña de azúcar desmedulado de Sudán para producción de pulpa. Las pruebas fueron llevadas a cabo con los métodos a la sosa y al sulfito alcalino. El método al sulfito dio los mejores resultados de rendimiento, grado de deslignificación y propiedades mecánicas y ópticas. La mezcla de la pulpa de bagazo y la pulpa de bambú obtenida con sulfito-antraquinona alcalino, en diferentes

relaciones, resultaron en pulpas bien balanceadas con buena resistencia a la tensión y al rasgado.

Abou-Yousef et al. (2005) proponen un método que consiste en tratamientos separados con álcali y ácido persulfúrico para la deslignificación del bagazo. Este proceso puede ser realizado con una técnica de 2 etapas (NaOH/H₂SO₅) o con otra técnica de 3 etapas (NaOH/H₂SO₅/NaOH). Las 2 técnicas fueron practicadas a baja temperatura y presión atmosférica. La técnica de 3 etapas provee la posibilidad de producir pulpas con las ventajas tanto de la pulpa mecánica (alto rendimiento), como de la pulpa química (alta resistencia). A concentraciones moderadas del ácido persulfúrico usadas (3.0, 4.5 % en base a la materia prima), la técnica de 3 etapas tiene una mayor selectividad en la deslignificación que la técnica de 2 etapas. La técnica de 3 etapas produce papeles con una mayor resistencia a la tensión y al estallido que las producidas con la técnica de 2 etapas. La resistencia al rasgado de papeles producidos con la técnica de 2 etapas tiene la superioridad.

Canché-Escamilla et al. (2005) presentan un estudio sobre la factibilidad de obtención de celulosa a partir de residuos agrícolas del banano (pseudotallo y pinzote), usando un procedimiento desarrollado en el Centro de Investigación Científica de Yucatán-México. El proceso consiste en cuatro etapas: hidrólisis ácida, cloración, extracción alcalina y blanqueo. Se obtuvieron mejores rendimientos con las fibras de pinzote. La celulosa obtenida del pseudotallo presentó aglomeración de fibras debido a residuos de lignina y hemicelulosa. La etapa de cloración afecta el peso molecular de la celulosa obtenida de las fibras de pinzote, obteniéndose pesos moleculares de 90,000 y de 49,000 cuando se usó un pH de 9.2 y 8.4 en la etapa de cloración, respectivamente. Se obtuvieron espectros de FTIR característicos de celulosa, con lo que se comprobó la factibilidad de usar este proceso para eliminar el material no-celulósico

González et al. (2002) concluyen que el pulpado con 45 % de etanol en combinación con sosa cáustica al 3 % permite obtener pulpas aceptables para la producción de papel onda, disminución apreciable de los costos de pulpado y la ventaja adicional de disminuir la contaminación ambiental.

Jiménez et al. (1993) caracterizaron hojas de papel obtenidas de pulpas producidas a partir de los tallos de dos variedades de sorgo, resultando mejores propiedades de resistencia que las hojas de papel obtenidas con otros residuos agroindustriales.

Genéricamente, el proceso con solventes orgánicos (organosolv) deslignifica la madera, con agua en el licor de cocción sustituida por un solvente orgánico, tal como el alcohol, que puede tener ventajas ambientales y económicas. La remoción de la lignina es causada, sobre todo, por la ruptura de los enlaces del éter. En condiciones ácidas, los enlaces α -éter, fácilmente hidrolizables, se rompen rápidamente. Pero, la ruptura de los enlaces β -éter también juegan un papel importante, especialmente en las maderas duras. Virtualmente, todos los sistemas organosolv deslignifican maderas duras más fácilmente que maderas blandas, debido a la alta concentración de enlaces α -éter y la mayor reactividad de los enlaces β -éter de la lignina de las maderas duras. En sistemas alcalinos, la ruptura de los enlaces β -éter es más importante. También en estos sistemas, el proceso organosolv es menos distinto de los procesos convencionales, que como es con los sistemas ácidos o neutros (Young, 1993).

Yayin (1992) presentó el proceso de carbonato de sodio para obtener pasta de papel como una alternativa al proceso convencional de cocción con sosa a partir de paja de trigo para la producción de cartón corrugado. Los datos indicaron que el proceso de carbonato de sodio para obtener pasta de papel proporciona tan buenos resultados como el proceso de sosa, en términos de las propiedades de resistencia investigadas. En virtud de que la recuperación del carbonato de sodio es más simple, requiriendo una menor inversión de capital, le da a este proceso una ventaja adicional.

Gabir y Khristova (1983) estudiaron los residuos agrícolas de Sudán (bagazo y tallo de algodón) a fin de determinar su composición química y seleccionar una tecnología apropiada para su aprovechamiento en la manufactura de papel y cartón. Se realizaron estudios comparativos usando el método convencional de cocción (sosa y sulfato), así como un nuevo método de "Shock a alta temperatura" (HTS por sus siglas en inglés), a temperaturas de 400 y 450°C, tiempo de cocción de 2-4 min, a presión atmosférica. Los

datos para el rendimiento, composición química y propiedades mecánicas de las pulpas obtenidas por los diferentes métodos sugieren que, aplicando el método HTS, las restricciones en el uso de estos residuos agrícolas, el alto consumo de químicos, el bajo rendimiento de fibras en relación a la materia prima y la calidad de los productos finales, pueden ser superados.

Acuña y Romo (1983) concluyen que las pruebas de elaboración de pulpa y papel, tomando como materias primas cabuyas (*Agave americana* – *Fureroya americana*), negra y blanca dan buenas perspectivas para su utilización en papeles de empaque y otros.

6.5 ESTUDIOS DEL BAGAZO DE AGAVE PARA OTROS USOS

En lo que respecta al aprovechamiento del bagazo de agave para otros usos, Ramírez et al. (2012) estudiaron la viabilidad técnica de usar el bagazo del agave como complemento alimenticio de rumiantes. Para usar el bagazo como alimento animal es necesario aumentar su digestibilidad, con tal fin se realizaron tratamientos alcalinos del bagazo. Para el tratamiento alcalino se usaron: hidróxido de sodio, hidróxido de amonio e hidróxido de calcio.

Rodríguez et al. (2010) caracterizaron y evaluaron el bagazo de agave tequilero para conocer su potencial como sustrato alternativo equiparable a la turba comercial para composteo.

Laborde et al. (2010) Solicitaron una patente ante el IMPI de un proceso para acondicionar fibras y residuos del *Agave Azul Tequilana Weber* (agave) en combinación con aditivos oxo-degradativos para preparar una mezcla madre con la intención de utilizarla en la producción de artículos plásticos biodegradables.

Caro et al. (2007) investigaron al residuo del agave como fuente de azúcares para la producción de etanol. El bagazo de agave utilizado contenía alrededor de un 50 % de azúcares polimerizados. Se determinó que solo son necesarios 30 min de tiempo de reacción a 121°C y 2 % de H₂SO₄, para lograr más del 90 % de liberación de los azúcares

fermentables: xilosa, arabinosa y glucosa. La conversión de estos azúcares a etanol con *E. coli* etanogénica fue del 94 %.

6.6 ESTUDIOS DE LA REACCIÓN DEL OZONO CON LA CELULOSA

Es de interés conocer la reacción del ozono con la celulosa para los propósitos de la presente tesis, por tal motivo, se investigaron artículos en donde se explica esta reacción.

Lemeune et al. (2000) estudiaron el efecto del pH y al oxígeno como gas de arrastre en la evolución de la reacción de ozonización de modelos de celulosa. La participación de especies de radicales libres parece ser de poca importancia en altas concentraciones del ozono en agua, incluso a un pH alto con respecto a la velocidad de reacción y la formación de subproductos. Por el contrario, en condiciones de pH básico se encontró que mejoró la selectividad de la reacción, con la formación en un alto rendimiento de ácido glucónico y ácido celobiónico durante la ozonización de la glucosa y la celobiosa. La participación del disolvente y la ionización parcial del grupo hidroxilo en la posición C1 explica este incremento en la selectividad. Además, se demostró que la formación de compuestos con un bajo peso molecular se debe a un mecanismo de fragmentación de hidrotrióxido que involucra al oxígeno.

Lind et al. (1997) usaron las cinéticas de competencia, en presencia de varios inhibidores del radical $\text{OH}\cdot$. Se demostró que las pérdidas de viscosidad en la pulpa ozonada fueron causadas por la reacción de la celulosa con los radicales $\text{OH}\cdot$ y con el ozono molecular. Se concluyó que la fuente de los radicales $\text{OH}\cdot$ fue la reacción entre el ozono y la lignina, donde la formación de $\text{OH}\cdot$ fue de entre ~0.5-3 %. En presencia de ozono y oxígeno, ocurre una reacción en cadena, en la cual el $\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$ y los radicales basados en la celulosa, todos funcionan como propagadores de la cadena. A números de kappa >2, la celulosa fue degradada casi exclusivamente por los radicales $\text{OH}\cdot$. A un número de kappa final de 2, ~50 % de la pérdida de viscosidad fue causada por el ataque directo del ozono a la celulosa.

7. METODOLOGÍA

7.1 MÉTODOS DE ANÁLISIS

En la presente investigación se utilizaron dos tipos diferentes de bagazo de agave: el bagazo de agave original o “completo” y el bagazo de agave “desmedulado”, el primero es tal y como se desecha directamente de las fábricas de tequila y el último es el que se obtiene después de eliminar la parte no fibrosa llamada “médula”.

Para la caracterización del bagazo de agave se aplicaron las siguientes determinaciones:

a) Humedad

Se aplicó el método TAPPI T 550 om-08

La humedad de equilibrio del bagazo de agave se determina a partir de la pérdida de peso que experimenta cuando se somete a una temperatura de $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$, durante el tiempo necesario para alcanzar peso constante.

Una porción representativa del bagazo se deja en contacto con el ambiente para que alcance la humedad de equilibrio; de ella se toma una muestra de 2 g aproximadamente en la balanza y se procede a su secado a 105°C , utilizando un desecador para enfriar la muestra antes de pesarlo en cada período, hasta que dos pesadas sucesivas no difieran por más de 0.1 % del peso de la muestra. Se determina el contenido en humedad por diferencia de peso y referido a la muestra original, expresado en %.

b) Cenizas

Se aplicó el método TAPPI T 211 om-93

Por cenizas se entiende, el residuo que queda tras someter la muestra a una temperatura de $525 \pm 25^{\circ}\text{C}$ durante el tiempo necesario para incinerar el residuo carbonoso; este tiempo es del orden de unas tres horas. Constituye una medida del contenido en sales minerales de la muestra.

En un crisol o cápsula de porcelana, previamente tarada, se pesa alrededor de 1 g de muestra y se lleva a un horno mufla a una temperatura de 525°C durante 3 horas, aproximadamente, para su calcinación, hasta la ausencia de partículas negras. Posteriormente se deja enfriar el residuo en un desecador, para determinar el tanto por ciento en peso de cenizas respecto de la muestra inicial.

c) Lignina

Se aplicó el método TAPPI T 222 om-02

La lignina representa el llamado “material de incrustación”, que forma parte de la pared celular y de la lamela en maderas. Según el método aplicado, la lignina se define como el constituyente de la muestra insoluble en ácido sulfúrico al 72 %.

Se pesa una muestra de aproximadamente 1 g, se lleva a un vaso de precipitado de 100 mL de capacidad y se adicionan 15 mL de ácido sulfúrico al 72 %. Durante la dispersión del material se mantiene el vaso cubierto con un vidrio de reloj, a 20°C durante dos horas, removiendo frecuentemente. Transcurrido este tiempo, se vierte el contenido del vaso en un matraz, donde se lleva a 575 mL con agua destilada. A continuación, se hierve la disolución durante 4 horas, manteniendo constante el volumen mediante un condensador de reflujo, como se muestra en la Fotografía 2. Se deja que el material insoluble (lignina) se deposite, posteriormente se filtra a vacío mediante un embudo Buchner de vidrio con placa porosa, lavándolo posteriormente con agua caliente. Por último, se seca la lignina, junto con el embudo, en una estufa a una temperatura de 105°C hasta peso constante. Se enfría en un desecador y se pesa.

$$\% \text{ Lignina} = (P_1/W_1) \times 100$$

P_1 = peso de la fracción insoluble, g.

W_1 = peso de la muestra, g.



Fotografía 2. Análisis de lignina

d) Fibra Neutro Detergente

Se aplicó el procedimiento propuesto por Van Soest (1963, 1964); Van Soest y Wine (1967) y Van Es y Van der Meer (1980).

La FND es la fracción insoluble de una muestra sometida a ebullición lenta con una disolución neutro detergente y corresponde, fundamentalmente, al contenido de lignina, hemicelulosa y celulosa. La fracción soluble está constituida por sustancias fácilmente asimilables como azúcares sencillos y otras materias solubles en agua. Dicha disolución neutro detergente se prepara como sigue:

Se disuelven 37.2 g de EDTA disódico y 16.2 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en agua destilada, calentando suavemente. Se añaden 60 g de lauril sulfato sódico y 20 mL de etilenglicol. Aparte se disuelven 9.12 g de fosfato monoácido de sodio que se unen a la primera disolución, enrasándose a 2 litros con agua destilada.

Se pesa una muestra de 1 g, se le añaden 100 mL de disolución neutro detergente y 5 gotas de decahidronaftaleno (decalina), que actúa como antiespumante, y se somete a ebullición durante una hora. A continuación, se filtra a vacío a través de un embudo Buchner de vidrio con placa porosa, previamente tarado, se lava varias

veces con agua caliente y después con acetona, secando en estufa a 105°C, hasta peso constante.

$$\% \text{ FND} = (P_2/W_2) \times 100$$

P_2 = peso de la fracción insoluble, g.

W_2 = peso de la muestra, g.

e) Fibra Ácido Detergente

Se aplicó el procedimiento propuesto por Van Soest (1963, 1964); Van Soest y Wine (1967) y Van Es y Van der Meer (1980).

La FAD es la parte insoluble, formada fundamentalmente por lignina y celulosa, obtenida tras someter la muestra a una ebullición lenta con una disolución ácido detergente. La fracción soluble corresponde al contenido celular y hemicelulosa, ya que estas sustancias son fácilmente despolimerizables por este disolvente. La disolución ácido detergente se prepara como sigue:

Se disuelven 20 g de bromuro de N-cetil-N, N, N-trimetil amonio en ácido sulfúrico 1.0 N enrasando a 1 litro.

Se pesa una muestra de 1 g, se le añaden 100 mL de disolución ácido detergente y 5 gotas de decalina, que actúa como antiespumante, y se somete a ebullición durante una hora. A continuación, se filtra a vacío a través de un embudo Buchner de vidrio con placa porosa, previamente tarado, se lava varias veces con agua caliente y después con acetona, secando finalmente en estufa hasta peso constante.

$$\% \text{ FAD} = (P_3/W_3) \times 100$$

P_3 = peso de la fracción insoluble, g.

W_3 = peso de la muestra, g.

La determinación de FAD es importante pues permite calcular las hemicelulosas presentes en el material por diferencia con la FND y la fracción celulósica por diferencia con la lignina.

$$\% \text{ Hemicelulosa} = \% \text{ FND} - \% \text{ FAD}$$

$$\% \text{ Celulosa} = \% \text{ FAD} - \% \text{ Lignina}$$

7.2 TRATAMIENTO DEL BAGAZO DE AGAVE CON SOSA

- Con la finalidad de conocer el proceso convencional de cocción con sosa y comparar resultados con los procesos de oxidación avanzada con ozono, se elaboró pasta de papel con bagazo de agave con este método en el Departamento de Madera, Celulosa y Papel de la Universidad de Guadalajara. Para lo cual se siguió el siguiente procedimiento: se colocó 1 kg de bagazo de agave en un reactor de acero inoxidable (Autoclave, Fotografía 3), 10 L de agua potable y 250 g de NaOH para uso industrial, el tiempo de reacción fue de 2 horas a una temperatura de 160°C y una presión de 130 psi. El producto de la cocción se lavó con agua y se dividió en 3 partes para su refinación en una pila holandesa (Fotografía 4) a diferentes tiempos: 7 min, 14 min y 20 min. Con las pastas de papel así obtenidas se elaboraron manualmente hojas de papel con la ayuda de un bastidor, se colocaron sobre una superficie plana y lisa, y se secaron al aire.



Fotografía 3. Autoclave



Fotografía 4. Pila holandesa

- Se realizó una segunda prueba con este proceso convencional de cocción con sosa en el laboratorio de la UAM Azcapotzalco, a fin de comparar resultados, con 12.74 g de bagazo de agave, 300 mL de solución de NaOH al 25 %, por 4 horas de ebullición a reflujo en un matraz de fondo plano.

En la segunda prueba se efectuaron las determinaciones para cuantificar el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina (con los métodos descritos en la sección 6.1), antes y después del tratamiento, obteniendo las muestras con la técnica del cuarteo.

7.3 TRATAMIENTO DEL BAGAZO DE AGAVE CON OZONO

En el desarrollo de este proyecto de investigación se utilizaron cuatro diferentes ozonadores “A”, “B”, “C” y “D”, que generaban ozono a razón de 3.1, 18, 8.7 y 1.5 mg O₃/min, respectivamente. Se realizaron pruebas preliminares y experimentos principales.

Pruebas preliminares. Las pruebas preliminares se realizaron para observar el comportamiento del bagazo de agave con el ozono y elegir las más adecuadas para continuar la investigación a nivel laboratorio. En estas pruebas se utilizaron de 1 a 3 g de bagazo de agave original sin desmedular.

Se llevó a cabo una serie de 10 pruebas preliminares con ozono en el reactor de 500 mL, bagazo de agave sin desmedular (1 a 3 g), pH de 7 y 11, 300 mL de agua desionizada, el flujo fue de 0.54 a 0.96 L/min y diversos tiempos de reacción. Se utilizaron los ozonadores, “A”,

“B” y “C”, que generaban a razón de 3.1, 18 y 8.7 mg O₃/min, respectivamente, el primero se operó con aire y los 2 últimos con oxígeno. A la muestra de bagazo de agave se le determinó únicamente el contenido de lignina con el promedio de 3 análisis. Se utilizó la muestra de bagazo “original” (sin desmedular). Se determinó únicamente el contenido de lignina al final de cada prueba, porque todavía no se contaba con los reactivos para la determinación de celulosa y hemicelulosa. Estos ensayos preliminares se efectuaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Experimentos principales. En estos experimentos principales a nivel laboratorio se usaron 15 g de bagazo de agave “desmedulado” en cada prueba.

1.- Estos experimentos se realizaron colocando 15 g de la muestra de bagazo de agave desmedulado en el reactor de 500 mL y se hizo reaccionar con ozono. Las pruebas se hicieron a 3 valores diferentes de pH ácido (2.57, 3.79 y 5.7), y a 3 valores diferentes de pH alcalino (9.36, 10.95 y 12.14), con 300 mL de agua desionizada, el flujo de aire fue de 947 mL/min y un tiempo de reacción de 3 horas, en cada prueba. En esta experimentación principal se utilizó el ozonador “D”, que generaba 1.5 mg O₃/min. El reactor se operó a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Para ajustar el pH ácido se utilizó ácido acético y para el alcalino hidróxido de sodio. Se utilizó ácido acético para ajustar el pH ácido debido a que, de acuerdo con Zambrano et al. (2003), el empleo del ozono en medio acético presenta una alta selectividad y eficiencia en la deslignificación. Los gases a la salida del reactor se hicieron burbujear en 200 mL de una solución de yoduro de potasio al 2 %, en un matraz Kytasato, para atrapar el ozono que no reaccionó y, de esta manera, evitar que escape a la atmósfera. Por seguridad, los gases a la salida del reactor se hicieron burbujear en un segundo matraz Kytasato, conteniendo 200 mL de una solución de yoduro de potasio al 2 %, conectado en serie con el primer matraz Kytasato.

Se calculó el rendimiento del generador de ozono “D”, con un flujo de aire de 947 mL/min y una producción de ozono de 1.5 mg/min. Resultó un rendimiento del 0.57 %, esto quiere decir que solamente el 0.57 % del oxígeno que entra en el generador se transforma en ozono.

A fin de determinar la cantidad de ozono que no reaccionó, después de cada experimento de ozonización, se aplicó el método iodométrico (Greenberg et al., 1981): a los 200 mL de la solución de yoduro de potasio al 2 % del primer matraz Kytasato, que presentaba un color amarillo intenso, se le adicionaron 10 mL de H₂SO₄ 1 N, en seguida se tituló con una solución de tiosulfato de sodio 0.1 N hasta que el color amarillo del yodo liberado casi desapareció, se adicionaron 4 mL de solución indicadora de almidón que le impartió un color azul y se continuó con la titulación cuidadosa pero rápidamente hasta el punto final, en el cual el color azul desapareció. La cantidad de ozono que no reaccionó se calculó con la siguiente ecuación:

$$O_3 \text{ (mg/L)} = A \times N \times 24,000/\text{mL de muestra}$$

A = mL gastados de la solución de tiosulfato de sodio.

N = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

2.- Después de terminado el tiempo establecido de reacción, se efectuó la filtración del producto obtenido en cada prueba.

3.- En seguida del filtrado se realizó el lavado con agua desionizada y secado del bagazo al aire por 3 días.

4.- En cada prueba se efectuaron las determinaciones para cuantificar el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina (con los métodos descritos en la sección 6.1), antes y después de la ozonización, obteniendo las muestras con la técnica del cuarteo.

5.- Se efectuó una prueba de ozonización variando el tiempo de reacción a 4 horas, con el pH al cual se obtuvo la máxima remoción de lignina y las mismas condiciones, es decir, 15 g de la muestra de bagazo de agave, generación de ozono de 1.5 mg/min, 300 mL de agua desionizada y un flujo de aire de 947 mL/min.

6.- En esta prueba se efectuaron las determinaciones para cuantificar el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina (con los métodos descritos en la sección 6.1), antes y después de la ozonización, obteniendo las muestras con la técnica del cuarteo.

7.4 REACTOR PARA OZONIZACIÓN DEL BAGAZO

Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio de 500 mL, equipado con un difusor de vidrio poroso de burbuja fina, con poros de 100 μm , una camisa de calentamiento-enfriamiento, un indicador de pH, salidas para toma de muestras y recuperación de ozono, como se muestra en la Fotografía 5. Las condiciones de operación del reactor fueron:



Temperatura ambiente (20-25°C), presión atmosférica, el flujo de aire se mantuvo en 947 mL/min y la generación de ozono fue de 1.5 mg/min. Los gases a la salida del reactor se hicieron burbujear en una solución de yoduro de potasio (KI) al 2 % para atrapar el ozono que no reaccionó y, de esta manera, evitar que escape a la atmósfera. Este reactor es discontinuo gas-líquido-sólido, con el sólido en lecho fijo.

Fotografía 5. Reactor de ozonización

Esta manera de poner en contacto las fases que intervienen en la reacción se usa normalmente cuando las partículas sólidas son grandes (mayores de aproximadamente 1 mm). En estos reactores es importante mantener condiciones de flujo uniforme a través del lecho sólido y una mezcla intensa de las fases. La existencia de la fase sólida supone la introducción de una mayor resistencia a la transferencia de materia. Una de las limitaciones en los reactores de lecho fijo se refiere a la pérdida de carga del fluido al atravesar el lecho, que puede llegar a ser considerable a medida que aumenta la longitud del reactor y el caudal de reactantes. En la práctica, la caída de presión se convierte en el factor que determina el límite inferior de tamaño de partícula que puede utilizarse, el cual rara vez es inferior a 1.5 mm (Santamaría et al., 1999).

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 ANÁLISIS DEL BAGAZO DE AGAVE DESMEDULADO (SIN TRATAMIENTO)

La muestra de bagazo de agave se trituró en un molino de cuchilla, modelo MSL1J, con 0.5 HP de potencia, pero como la muestra resultaba pulverizada y con cortes no homogéneos, lo cual resultó inconveniente para el propósito de fabricar pasta de papel (Mbachu, 1979), se optó por cortar la muestra manualmente para obtener fibras con longitudes de entre 1 a 2 cm.

En la Tabla III se muestran los resultados promedio de 3 análisis químicos preliminares y 10 principales del bagazo de agave “desmedulado” que se utilizó en la experimentación principal.

Tabla III. Composición química del bagazo de agave “desmedulado”

Componente	Contenido (%)	Desviación estándar
Celulosa	44.8	3.21
Lignina	17.7	2.32
Hemicelulosa	18.2	2.95
Cenizas	3.4	0.107
Humedad	6	0.086

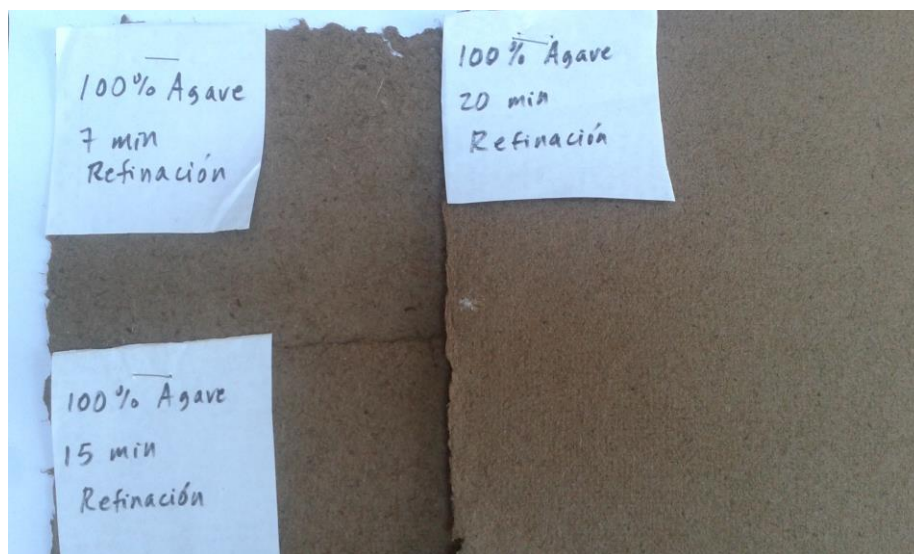
8.2 TRATAMIENTO DEL BAGAZO DE AGAVE CON SOSA

En esta sección se muestran y discuten los resultados de dos pruebas diferentes con sosa, la primera realizada en autoclave en la Universidad de Guadalajara y la segunda llevada a cabo en la UAM Azcapotzalco con ebullición a reflujo.

8.2.1 PRUEBA CON SOSA EN AUTOCLAVE

En la prueba que se realizó en el Departamento de Madera, Celulosa y Papel de la Universidad de Guadalajara, con bagazo de agave aplicando el método convencional de sosa en autoclave por 2 horas a 160°C y 130 psi de presión, se logró elaborar hojas de papel

con cada uno de los tiempos de refinación. Las hojas de papel obtenidas presentaron un color café muy oscuro con pequeñas manchas de color más oscuro, debido a que no se blanqueó la pasta, como se aprecia en la Fotografía 6. Las hojas de papel se sentían ásperas al tacto en el lado que quedó al aire. Las hojas de papel elaboradas con mayor tiempo de refinación resultaron menos ásperas al tacto.



Fotografía 6. Hojas de papel elaboradas con bagazo de agave

En la Tabla IV se muestran algunas propiedades físico-químicas de un papel elaborado con bagazo de agave en el Departamento de Madera, Celulosa y Papel de la Universidad de Guadalajara, empleando el proceso convencional de cocción con sosa, se comparan los resultados con las especificaciones requeridas de un papel comercial.

Tabla IV. Algunas propiedades del papel elaborado con bagazo de agave mediante el proceso convencional con sosa (datos proporcionados por el Departamento de Madera, Celulosa y Papel de la Universidad de Guadalajara)

PRUEBA	Especificaciones para papel comercial	Papel con tratamiento convencional con sosa
Alfa celulosa (%)	85	20
Resistencia a la tensión en papel (N m/g)	44 mínimo	12.3
Resistencia al estallido (kPa m ² /g)	2.5 mínimo	12.5
Resistencia al rasgado (m N m ² /g)	9.8 mínimo	10.7
Brillantez (%)	78 mínimo	13.0

8.2.2 PRUEBA CON SOSA A REFLUJO

Los resultados de la prueba efectuada con el método con sosa en el laboratorio de la UAM Azcapotzalco, con 12.74 g de bagazo de agave, 300 mL de una solución de NaOH al 25 % y 4 horas de ebullición a reflujo, se presentan en la Tabla V.

Tabla V. Resultados con el método convencional 25 % NaOH y 4 h de ebullición

	Peso sin tratamiento (g)	Peso con tratamiento (g)	Pérdida de peso (g)	% de reducción
Bagazo	12.74	7.05	5.69	44.7
Lignina	2.49	1.6	0.89	35.7
Celulosa	5.7	3.69	2.01	35.2
Hemicelulosa	2.3	0.97	1.33	57.8

El peso del producto seco después de la cocción fue de 7.05 g, lo que representa un rendimiento del 55.3 %. La reducción de la hemicelulosa fue mayor que la de la lignina, lo que quiere decir que la sosa reaccionó en mayor proporción con la hemicelulosa que con la lignina. De los resultados se puede observar que la sosa también degradó a la celulosa, en una proporción semejante a la lignina.

8.3 TRATAMIENTO DEL BAGAZO DE AGAVE CON OZONO

En esta sección se muestran y discuten los resultados de las pruebas preliminares y de los experimentos principales a nivel laboratorio de los procesos de oxidación avanzada del bagazo de agave con ozono.

8.3.1 PRUEBAS PRELIMINARES

En las pruebas preliminares con ozono se trabajó con una muestra de bagazo de agave sin desmedular, el resultado del contenido de lignina promedio de los 3 análisis practicados (16.1, 16.327 y 17.5) a esta muestra de bagazo antes de realizar estas pruebas preliminares, fue de 16.6 ± 0.75 %.

Ozonador “A”. En un inicio las pruebas preliminares se llevaron a cabo con un generador de ozono de poca capacidad, alimentado con una bomba de aire, con una capacidad de generación de ozono de 3.1 mg O₃ por minuto. Se realizaron pruebas a pH de 7 y 11 variando el tiempo de ozonización desde 1 hora hasta 10 horas. Los resultados se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI. Resultados de las pruebas preliminares con ozonador “A”

Tiempo de reacción	pH	Dosis de ozono (mg)	Bagazo inicial (g)	Lignina inicial (g)	Bagazo Final (g)	Lignina final (g)	% pérdida de peso	% reducción lignina
1 hora	7	186	2.9996	0.4979	2.8662	0.4700	4.44	5.59
1 hora	7	186	1.0029	0.1665	0.9671	0.1499	3.57	9.97
6 horas	7	1, 116	1.0326	0.1714	0.8418	0.1279	18.47	25.38
10 horas	7	1, 860	1.0281	0.1706	0.9149	0.1399	11.01	17.99
6 horas	11	1, 116	1.0332	0.1715	0.8881	0.1261	14.04	26.47

En estos resultados se observa que al aumentar el tiempo de reacción se logró un mayor porcentaje de reducción de lignina; también se realizó una prueba a pH 11 con un porcentaje similar al de pH 7 y 6 horas de reacción (26.47 y 25.38 %). En estas pruebas no se midió la cantidad de ozono que reaccionó. En la segunda prueba, al igual que en el resto de las pruebas, las fibras del bagazo se movían y se agitaban por la acción del flujo de gas, en la primera prueba las fibras no alcanzaban a moverse con el flujo, debido al mayor peso del bagazo. Probablemente gracias a una mejor transferencia de masa del ozono hacia la lignina es que se obtuvo una mayor reducción de lignina en la segunda prueba que en la primera.

Ozonador “B”. Con el fin de aumentar la dosis de ozono aplicada se utilizó un generador alimentado con oxígeno, marca Ozone Ecological Equipments, el cual proporcionó una producción de 18 mg de ozono por minuto, los resultados se pormenorizan en la Tabla VII.

Tabla VII. Resultados de las pruebas preliminares con ozonador “B”

Tiempo de reacción	pH	Dosis de ozono (mg)	Bagazo inicial (g)	Lignina inicial (g)	Bagazo Final (g)	Lignina final (g)	% pérdida de peso	% reducción lignina
20 min	7	360	2.1944	0.3642	2.0592	0.3072	6.16	15.65
60 min	7	1,080	1.0105	0.1677	0.9322	0.1407	7.75	16.1
90 min	7	1,620	1.1096	0.1842	1.0318	0.1496	7.01	18.78

En estos resultados se advierte que al triplicar y cuadruplicar la dosis de ozono no se obtuvo una reducción de la lignina en la misma proporción sino solamente una pequeña diferencia de 0.5 y 3 puntos porcentuales.

Ozonador “C”. Se efectuaron dos ensayos preliminares con un tercer equipo generador de ozono, marca Ozono Residual, modelo OzoRe 48 LPM GA, alimentado con oxígeno, con un suministro de 8.7 mg de ozono/min, las pruebas se realizaron a pH alcalino, los resultados se presentan en la Tabla VIII. Se percibe la mejor reducción de lignina en estas pruebas preliminares.

Tabla VIII. Resultados de las pruebas preliminares con ozonador “C”

Tiempo de reacción	pH	Dosis de ozono (mg)	Bagazo inicial (g)	Lignina inicial (g)	Bagazo Final (g)	Lignina final (g)	% pérdida de peso	% reducción lignina
3 horas	11	1,566	1.0954	0.1818	0.9049	0.1115	17.39	38.67
1.5 horas	13.92	783	1.0323	0.1713	0.7822	0.1477	24.22	13.77

Como conclusión de las pruebas preliminares se encontró que al aumentar la dosis de ozono y el tiempo de reacción no se tiene un aumento proporcional en la reducción de la lignina, posiblemente debido a que la cinética de la reacción entre el ozono y la lignina es muy lenta. Las pruebas preliminares sugieren que puede ocuparse un generador de baja capacidad y alimentado con aire, para hacer el proceso más viable a gran escala.

8.3.2 EXPERIMENTACIÓN PRINCIPAL

En la etapa de la experimentación principal cada prueba se realizó con 15 g de muestra de bagazo de agave desmedulado, 300 mL de agua destilada, utilizando el ozonador “D” que generaba 1.5 mg O₃/min, marca Ozone Ecological Equipments, 3 horas de tiempo de reacción (270 mg de ozono por prueba) y un flujo de aire de 947 mL/min, variando únicamente el pH inicial. Los resultados de estos experimentos se detallan en la Tabla IX:

Tabla IX. Resultados a diferente pH inicial

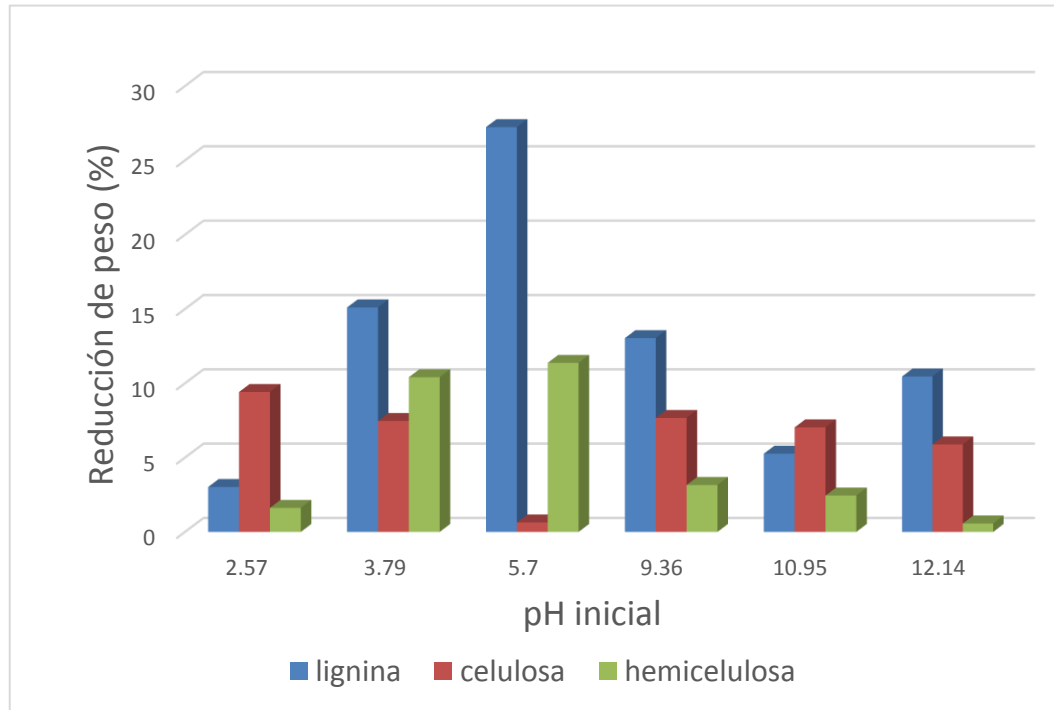
pH inicial	Lignina inicial (g)	Lignina final (g)	Celulosa inicial (g)	Celulosa final (g)	Hemicelulosa inicial (g)	Hemicelulosa final (g)	pH final	O ₃ que reaccionó (mg)
12.14	2.955	2.646	6.420	6.042	2.464	2.450	7.13	188.64
10.95	1.977	1.873	7.338	6.822	2.289	2.233	4.14	145.92
9.36	2.785	2.422	6.457	5.962	2.408	2.332	4.25	247.44
5.7	2.343	1.705	6.935	6.891	2.498	2.214	4.18	144.48
3.79	3.026	2.569	6.553	6.064	2.633	2.359	4.25	177.12
2.57	2.613	2.534	6.618	5.995	2.601	2.559	2.81	173.28

Con estos resultados se construyó la Tabla X, porcentaje de reducción de peso vs. pH inicial:

Tabla X. Reducción de peso (%) vs. pH inicial con 18 mg O₃/g de bagazo

pH inicial	Reducción de peso (%)		
	lignina	celulosa	hemicelulosa
12.14	10.46	5.89	0.57
10.95	5.26	7.03	2.45
9.36	13.03	7.67	3.16
5.7	27.23	0.63	11.37
3.79	15.10	7.46	10.41
2.57	3.02	9.41	1.61

Con estos últimos datos se obtuvo la Gráfica 1, efecto del pH inicial en la composición del bagazo, reducción de peso (%) vs. pH inicial:



Gráfica 1. Efecto del pH inicial en la composición del bagazo

Como se puede observar en la Gráfica 1, las mejores reducciones de lignina se pueden lograr en un intervalo de pH de 4.5 a 7.5, aproximadamente, con una mínima degradación de celulosa.

Prueba de ozonización con pH 7.5. En virtud de que se determinó visualmente que en el intervalo de pH entre 4.5 y 7.5 se obtienen las mejores remociones de lignina, se efectuó una prueba con un pH inicial de 7.5, aumentando el tiempo de reacción a 4 horas, por lo que la dosis de ozono aplicada fue de 360 mg. Las demás condiciones se mantuvieron constantes, esto es, 15 g de muestra de bagazo de agave, 300 mL de agua destilada, utilizando el generador de ozono “D” que producía 1.5 mg O₃/min, marca Ozone Ecological Equipments y un flujo de aire de 947 mL/min. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la Tabla XI. El pH final fue de 4.36 y la cantidad de ozono que reaccionó fue de 252.72 mg. Se advierte una mayor reducción de hemicelulosa que de lignina, aunque muy leve. No se obtuvieron los resultados esperados de una mayor reducción de lignina con respecto a los experimentos anteriores con una dosis de ozono de 270 mg.

Tabla XI. Resultados a pH 7.5 inicial y 360 mg O₃ (4 h)

Componente	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Reducción (%)
Lignina	2.774	2.4245	12.6
Celulosa	6.8899	6.2646	9.07
Hemicelulosa	2.8041	2.3779	15.2

Prueba de ozonización con sosa al 25 %. Adicionalmente, se hizo un experimento con 13.27 g de bagazo de agave, 300 mL de una solución de NaOH al 25 %, utilizando el ozonador “D” que generaba 1.5 mg O₃/min, marca Ozone Ecological Equipments, flujo de aire de 947 mL/min y un tiempo de reacción de 4 horas, por lo cual la dosis de ozono fue de 360 mg. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla XII. El pH final fue de 14 y la cantidad de ozono que reaccionó fue de 355.44 mg. Se observa una degradación de la celulosa de prácticamente el doble del de la lignina al final del tratamiento, por lo que se encontró que un aumento considerable de sosa en el proceso de ozonización no aumenta la reducción de lignina, por el contrario, se reduce notablemente la celulosa.

Tabla XII. Resultados con 25 % NaOH y 360 mg O₃ (4 h)

Componente	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Reducción (%)
Lignina	2.5067	2.111	15.78
Celulosa	6.5938	4.6542	29.41
Hemicelulosa	1.9785	1.9689	0.48

Prueba de ozonización con 6 % de sosa y una concentración mayor de ozono. Con el fin de aumentar el flujo de ozono se operó el generador de ozono “B” alimentado con oxígeno y

las condiciones de reacción fueron: 12.18 g de bagazo de agave, 300 mL de una solución de NaOH al 6 %, generación de ozono de 18 mg/min, flujo de oxígeno de 0.2 SCFM, tiempo de reacción de 4 horas y dosis de ozono de 4, 320 mg. Los porcentajes de reducción obtenidos fueron: lignina 3.1 %, celulosa 14.6 % y hemicelulosa 12.7 %. El peso del bagazo al final del tratamiento fue de 9.99 g. La cantidad de ozono que reaccionó fue total, lo que se deduce del hecho de que el KI no cambió de color a lo largo de la prueba. El tiempo que tardaba el ozono en atravesar el reactor era de, aproximadamente, 20 segundos; de acuerdo con Beltrán (2004), a un pH mayor de 12 y una temperatura de 20°C, el tiempo de reacción de la descomposición del ozono es de menos de un segundo, por lo tanto, todo el ozono que entraba al reactor se descomponía antes de poder salir del mismo.

A fin de calcular la relación mg de O₃ que reaccionó/g de bagazo que reaccionó, en cada experimento de ozonización, se construyó la Tabla XIII utilizando los datos anteriores. La finalidad de estos cálculos es determinar la cantidad de ozono que se requeriría si se quisiera efectuar una prueba a mayor escala.

Tabla XIII. Relación mg de O₃ que reaccionó/g de bagazo que reaccionó

Experimento	Reducción de bagazo (g)	O ₃ que reaccionó (mg)	mg de O ₃ que reaccionó / g de bagazo que reaccionó
pH inicial 12.14 y 270 mg O ₃	1.95	188.64	96.74
pH inicial 10.95 y 270 mg O ₃	1.94	145.92	75.21
pH inicial 9.36 y 270 mg O ₃	1.89	247.44	130.92
pH inicial 5.7 y 270 mg O ₃	1.93	144.48	74.86
pH inicial 3.79 y 270 mg O ₃	1.96	177.12	90.36
pH inicial 2.57 y 270 mg O ₃	1.95	173.28	88.86
pH inicial 7.5 y 360 mg O ₃	2.11	252.72	119.77
25 % NaOH y 360 mg O ₃	3.05	355.44	116.53
6 % NaOH y 4, 320 mg O ₃	2.19	4, 320	1, 972.6

En todas estas pruebas, el producto que se obtuvo después de cada ozonización, que consistía en fibras que todavía estaban demasiado rígidas y duras, incluso en la prueba en la cual se obtuvo la máxima remoción de lignina, por lo que no se alcanzó el punto de liberación de las fibras individuales de la celulosa y, por consiguiente, no se logró ablandarlas lo suficiente para poderlas refinar en una pila holandesa (Figura 6) y preparar la pasta de papel. En consecuencia, no fue posible elaborar hojas de papel con estas fibras ozonadas.

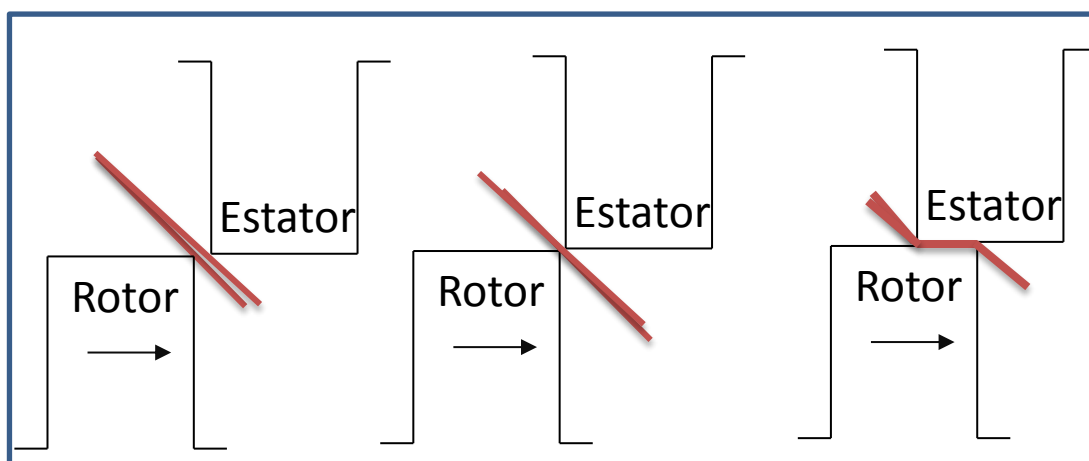
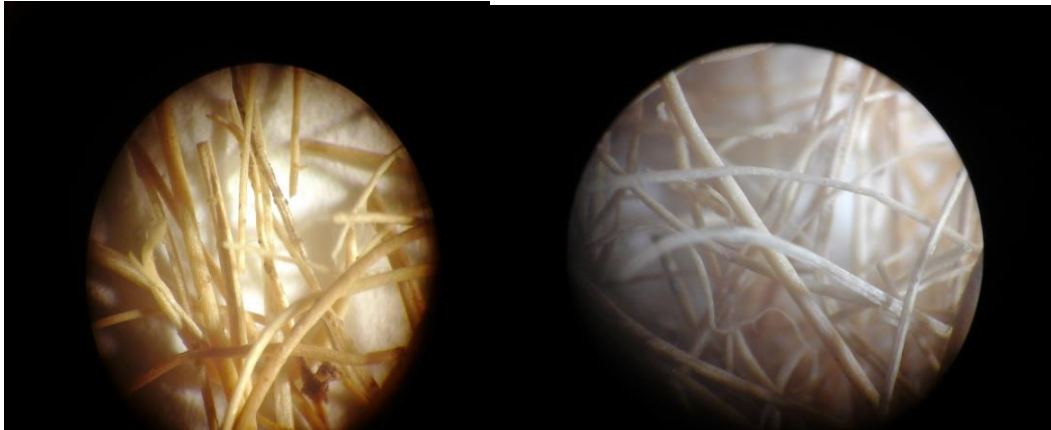


Figura 6. Esquema de las barras de una pila holandesa

8.4 OBSERVACIONES AL MICROSCOPIO

A).- Microscopio estereoscópico. Se tomaron fotografías del bagazo de agave vistas en un microscopio estereoscópico (ME), Fotografías 7 a 13, con un aumento de 5 X.

En la Fotografía 8, el bagazo desmedulado tratado con 270 mg de ozono a pH 2.57, comparándolo con el bagazo desmedulado sin tratamiento (Fotografía 7) se pueden observar las siguientes diferencias producidas por la reacción del bagazo con el ozono: 1) el bagazo perdió su color, 2) las fibras se ven más limpias y un poco transparentes.



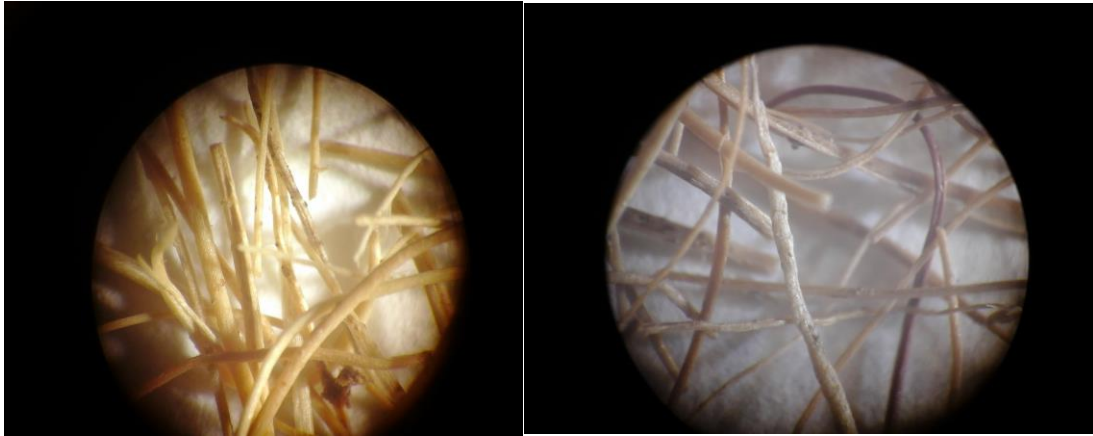
Fotografía 7. Bagazo sin tratamiento (ME) Fotografía 8. Bagazo 270 mg ozono a pH 2.57 (ME)

En la Fotografía 9 el bagazo ozonado a pH 5.7, se puede apreciar un brillo acaramelado, sin residuos gruesos, comparándolas con las fibras sin tratamiento de la Fotografía 7.



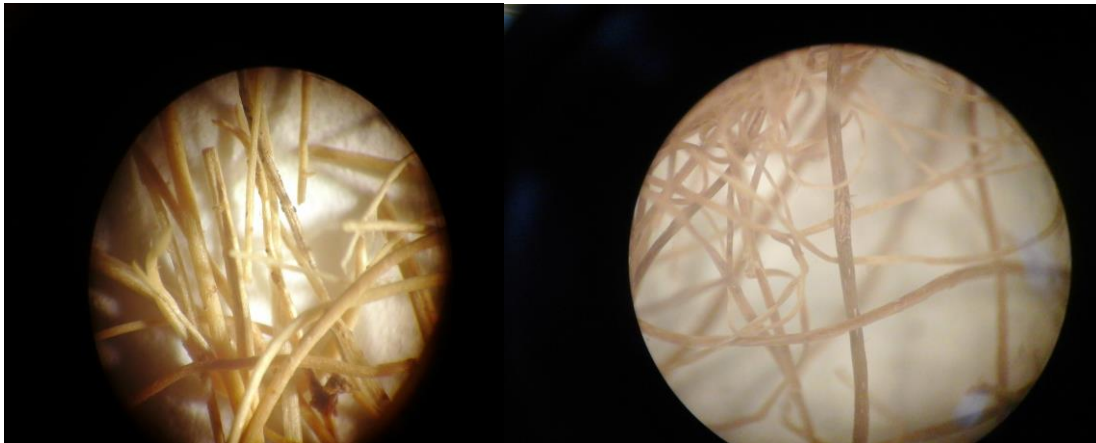
Fotografía 7. Bagazo sin tratamiento (ME) Fotografía 9. Bagazo 270 mg ozono a pH 5.7 (ME)

En la fotografía 10, que corresponde al bagazo ozonado a pH 12.14, se puede observar, en comparación con el bagazo no tratado de la Fotografía 7, que algunas fibras presentan un color más oscuro y con un brillo acaramelado.



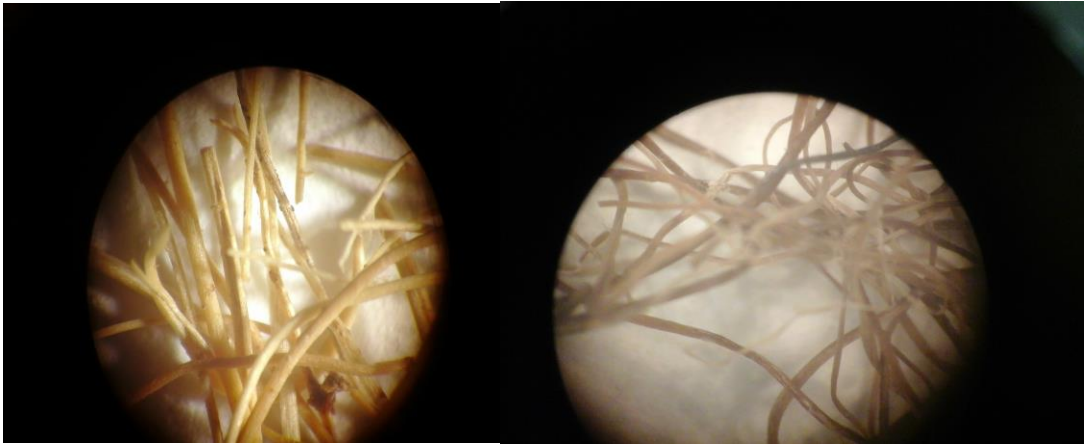
Fotografía 7. Bagazo sin tratamiento (ME) Fotografía 10. Bagazo 270 mg ozono a pH 12.14 (ME)

Comparando el bagazo ozonado durante 4 h (360 mg O_3) y con 25 % de NaOH de la Fotografía 11 con el bagazo sin tratamiento (Fotografía 7) se observan algunas fibras con un color más oscuro y algunas fibras abiertas.



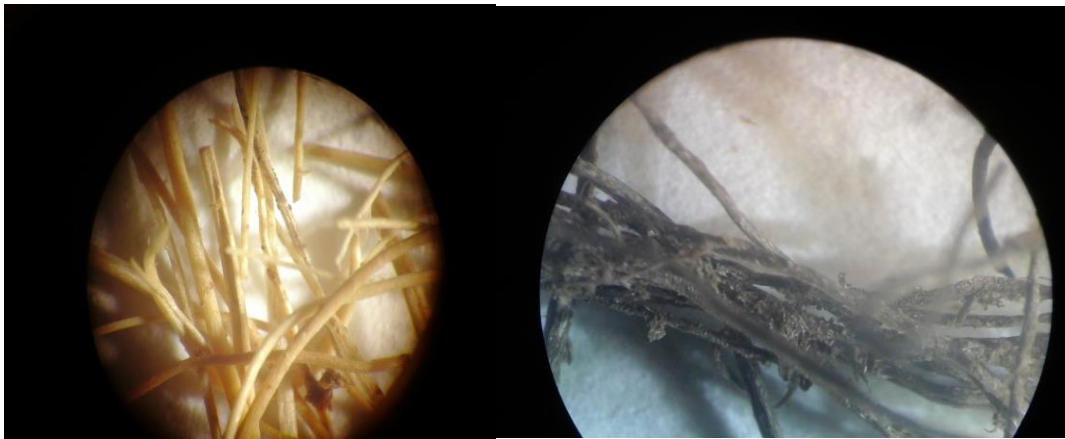
Fotografía 7. Bagazo sin tratamiento (ME) Fotografía 11. Bagazo 360 mg ozono con 25 % NaOH (ME)

En la Fotografía 12, las fibras de bagazo de agave tratadas con NaOH al 25 % y 4 horas de ebullición a reflujo, muestran una coloración más oscura y desfibración en comparación con el bagazo sin tratamiento de la Fotografía 7.



Fotografía 7. Bagazo sin tratamiento (ME) Fotografía 12. Bagazo 4 h ebullición 25 % NaOH sin O₃ (ME)

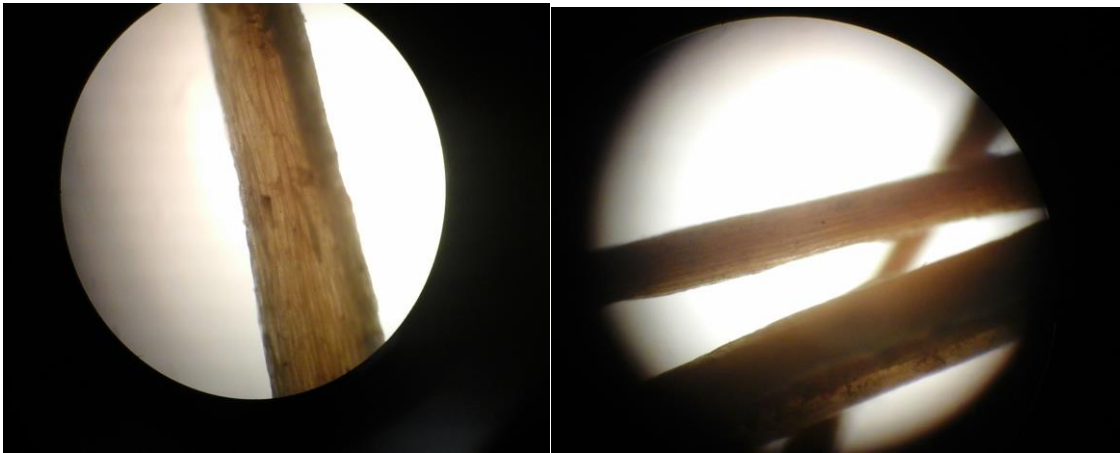
En la Fotografía 13, el bagazo de agave después de 2 horas de cocción con sosa en autoclave, se observa un claro desgaste en las fibras, permitiendo muy fácilmente la liberación de las fibras individuales de la celulosa.



Fotografía 7. Bagazo sin tratamiento (ME) Fotografía 13. Bagazo cocción NaOH 2 h en autoclave (ME)

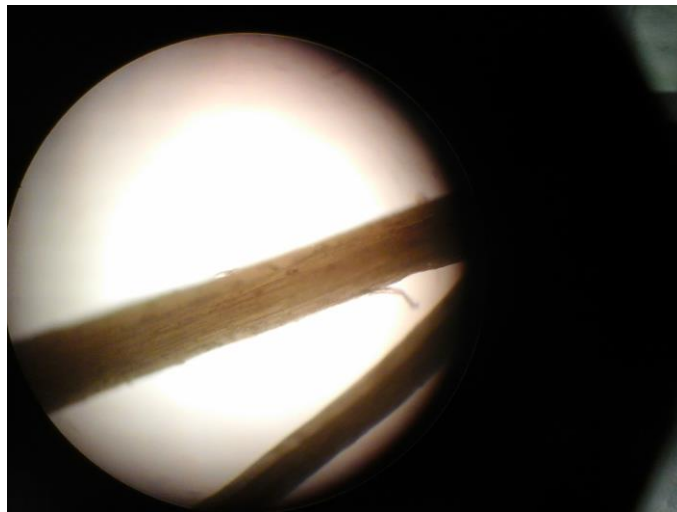
B).- Microscopio óptico. Las fibras del bagazo de agave sin tratamiento, tratadas con ozono y tratadas únicamente con NaOH fueron observadas en un microscopio óptico (MO), con un aumento de 40 X, tomándose las imágenes que se muestran a continuación (Fotografías 14 a 21):

Las Fotografías 14 y 15 muestran la estructura de las fibras del bagazo de agave con y sin médula y sin tratamiento.



Fotografía 14. Bagazo original sin tratamiento (MO) Fotografía 15. Bagazo desmedulado sin tratamiento (MO)

En la Fotografía 16, que corresponde al bagazo ozonado a pH 2.57, con una dosis de ozono de 270 mg, se distingue un ligero desgaste.



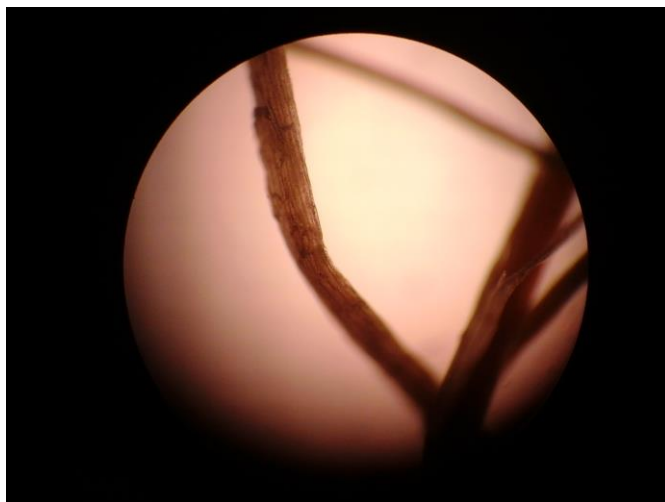
Fotografía 16. Bagazo 270 mg ozono a pH 2.57 (MO)

La Fotografía 17 muestra el bagazo desmedulado tratado con 270 mg de ozono a pH 5.7, comparándola con la estructura del bagazo sin tratamiento, Fotografías 14 y 15, se ve un mínimo cambio respecto a la capa externa de la fibra.



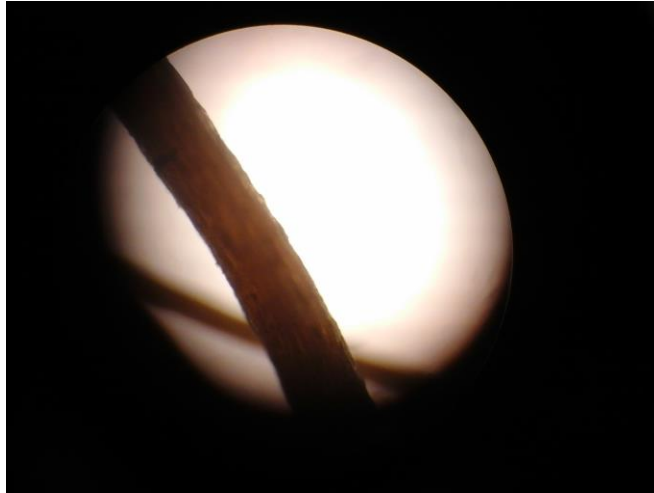
Fotografía 17. Bagazo 270 mg ozono a pH 5.7 (MO)

El tratamiento del bagazo con 270 mg de ozono a pH 12.14 (Fotografía 18), no tuvo efecto en la estructura de la fibra.



Fotografía 18. Bagazo 270 mg ozono a pH 12.14 (MO)

En el tratamiento del bagazo de agave con ozono durante 4 horas, con una dosis de 360 mg de O_3 y NaOH al 25 %, Fotografía 19, no se aprecia ninguna diferencia significativa con el bagazo de agave sin tratamiento Fotografías 14 y 15.



Fotografía 19. Bagazo 360 mg ozono con 25 % NaOH (MO)

En la Fotografía 20 se muestra al bagazo tratado con NaOH al 25 % con 4 horas de ebullición a reflujo, donde se puede apreciar la ruptura de la fibra provocada por la sosa y el calentamiento, exponiendo las microfibrillas.



Fotografía 20. Bagazo 4 h ebullición con 25 % NaOH sin ozono (MO)

La Fotografía 21 muestra al bagazo después de un tratamiento de 2 horas en autoclave con sosa, observándose la destrucción de la estructura de la fibra, quedando en pedazos y partes desestructuradas. Se puede apreciar claramente el deterioro que provoca la sosa en las fibras, a consecuencia de la ruptura de la estructura de la lignina, permitiendo fácilmente la liberación de las fibras individuales de la celulosa con una refinación posterior, que es

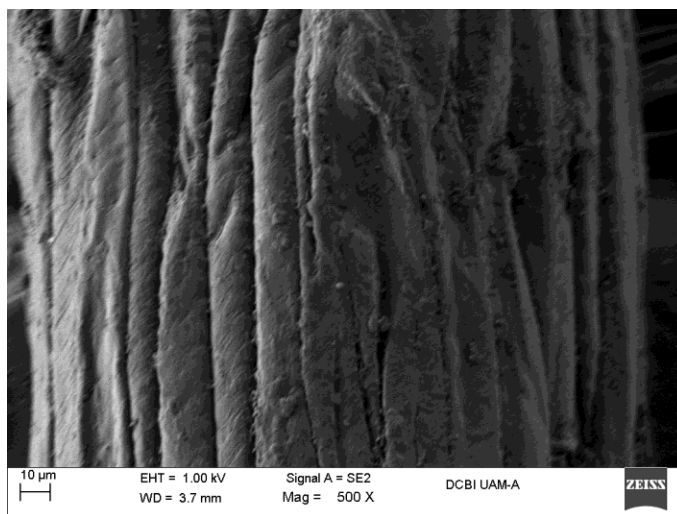
como deberían haber terminado con el ozono para poder liberar las fibras individuales de la celulosa y estar en posibilidades de elaborar papel.



Fotografía 21. Bagazo cocción 2 h con NaOH en autoclave (MO)

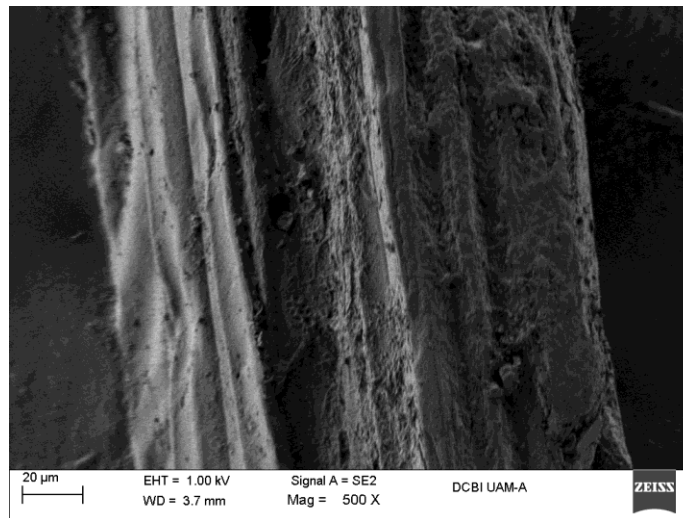
C).- Microscopio Electrónico de Barrido. Se tomaron fotografías del bagazo, sin tratamiento y con diferentes tratamientos, con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) SUPRA 55VP, Fotografías 22 a 28, con un aumento de 500 X.

En la Fotografía 22 se pueden observar las microfibrillas unidas en una fibra del bagazo de agave sin tratamiento.



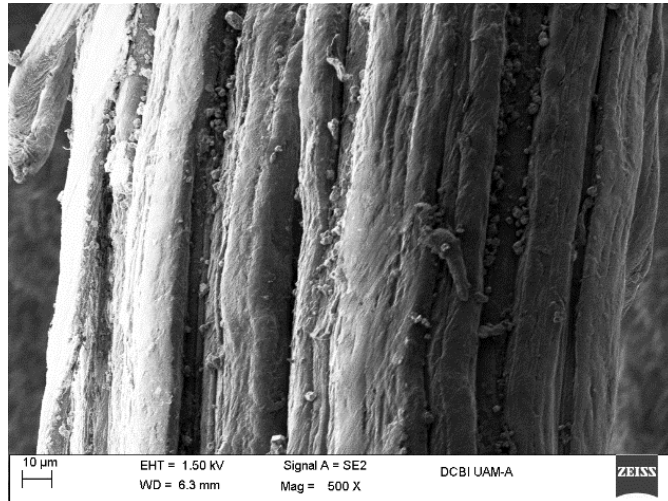
Fotografía 22. Bagazo original sin tratamiento (MEB)

La Fotografía 23 nos muestra los cambios de estructura del bagazo después del tratamiento con 270 mg de ozono durante 3 horas a pH 5.7. Se puede observar una desorganización de la estructura, las fibrillas muestran una destrucción de su estructura conteniendo pequeños poros formados por la reacción con el ozono. Alrededor de las fibrillas se pueden ver pequeños pedazos que pueden ser restos de residuos de las fibrillas y posiblemente cristales de oxalato de calcio, componente importante del bagazo de agave, que tal vez con un aumento mayor se podrían diferenciar.



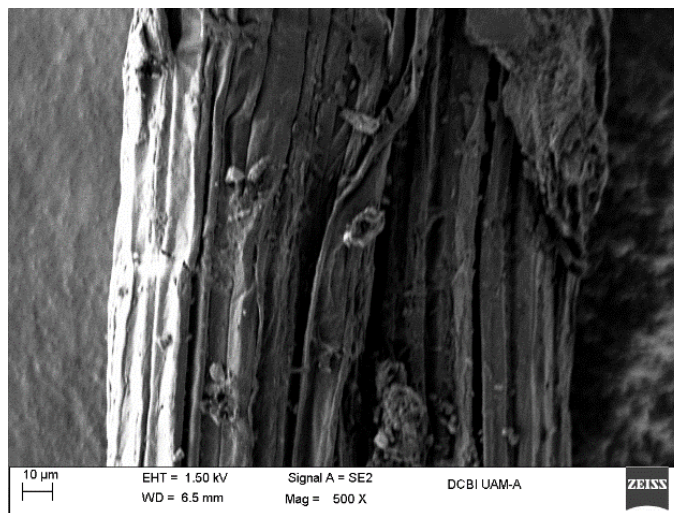
Fotografía 23. Bagazo 270 mg ozono a pH 5.7 (MEB)

En la Fotografía 24 se puede observar el efecto de la ozonización del bagazo de agave a pH ácido (2.57), que en comparación con el efecto a pH 5.7, las fibrillas están separadas pero menos destruidas, con mayor cantidad de residuos de las fibrillas y tal vez cristales de oxalato de calcio componente del bagazo de agave. Además, las fibrillas se encuentran separadas entre sí pero conservando su estructura en racimo. Estructura más organizada que los tratamientos con ozono a pH 5.7 y 12.14.



Fotografía 24. Bagazo 270 mg ozono a pH 2.57 (MEB)

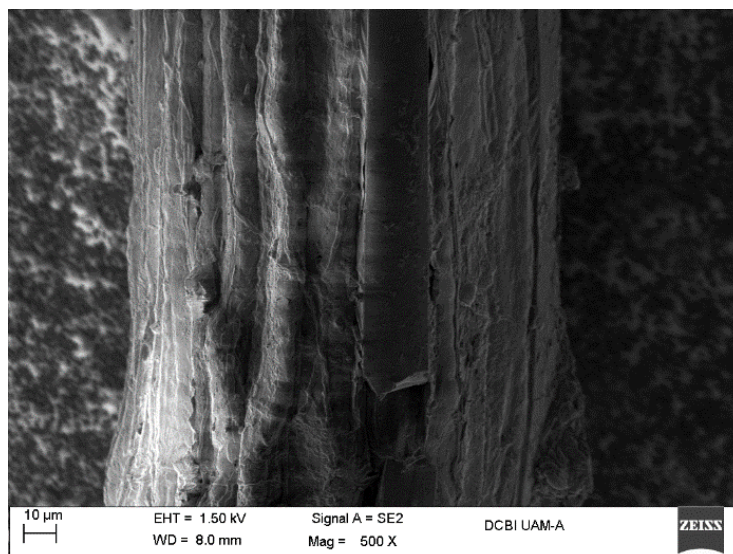
El tratamiento del bagazo de agave con ozono a un pH de 12.14 (Fotografía 25) cambia la estructura del bagazo de forma diferente que a pH 5.7 (Fotografía 23), una parte de las fibrillas fueron afectadas de la misma forma que a pH 5.7, pero conservaron más su estructura original, aunque un poco más separadas, cubiertas de pocos residuos de partes de las fibrillas destruidas y pocos cristales de oxalato de calcio.



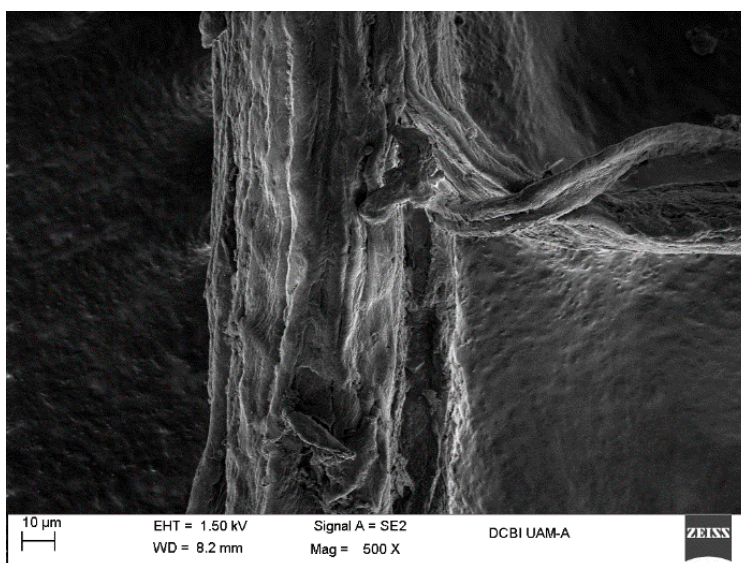
Fotografía 25. Bagazo 270 mg ozono a pH 12.14 (MEB)

El tratamiento con NaOH al 25 % por 4 horas de ebullición a reflujo (Fotografía 26), da como resultado una destrucción marcada de las fibrillas, pero aún conserva su unión entre ellas,

cosa que no sucede con el tratamiento con NaOH al 25 % en autoclave (Fotografía 27), en donde se presenta una gran separación y destrucción de las fibrillas.

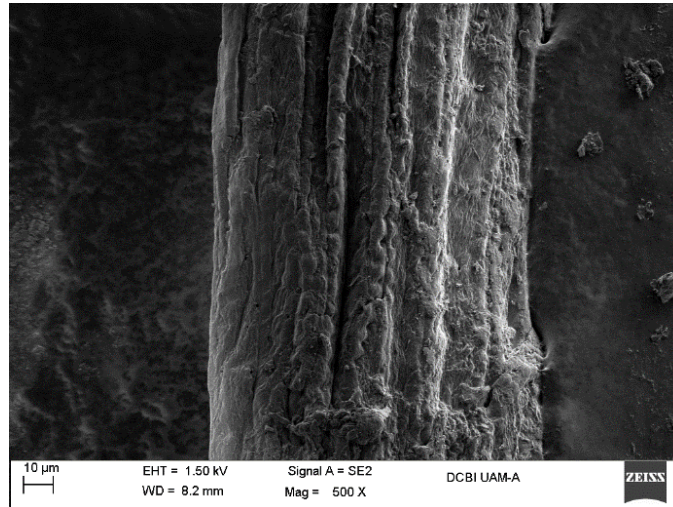


Fotografía 26. Bagazo 4 h ebullición con 25 % NaOH sin ozono (MEB)

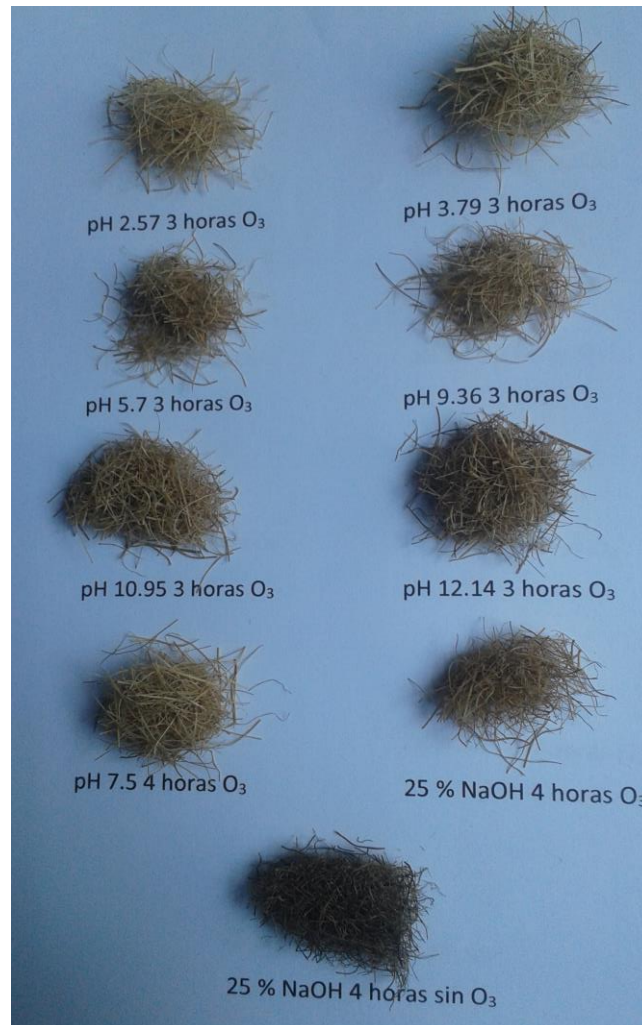


Fotografía 27. Bagazo cocción 2 h con NaOH en autoclave (MEB)

En la Fotografía 28 se puede observar el efecto del tratamiento del bagazo de agave con 4,320 mg de ozono durante 4 horas y NaOH al 6 %, hubo destrucción de las capas de las fibrillas, poco separadas con bastantes poros pero el conjunto de las fibrillas seguía estructurado.



Fotografía 28. Bagazo 4,320 mg ozono con 6 % NaOH (MEB)



Fotografía 29. Muestras de bagazo después del tratamiento

Las fibras que se obtuvieron después de la ozonización con un pH de 2.57, fueron las que resultaron con un color más claro, como se puede apreciar en las Fotografías 8 y 29, lo cual coincide con la literatura consultada.

8.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el proceso convencional con hidróxido de sodio ocurre una reacción de fragmentación de la lignina, mediante la ruptura del enlace β -aril éter, de acuerdo con Dimmel y Schuller (1986). Debido a esta reacción de fragmentación se afecta la estructura de la lignina, debilitándola y, de esta manera, se logra ablandar la materia prima para, posteriormente, separar las fibras individuales en el proceso de refinación, obteniendo la pulpa y de esta forma estar en posibilidades de elaborar hojas de papel.

Como se mencionó anteriormente, el ozono puede reaccionar mediante dos vías, por la vía molecular y por radicales hidroxilo. En la vía indirecta con radicales hidroxilo, en medio alcalino, no se favorece la reacción de fragmentación de la lignina, en cambio, debido a la alta reactividad de los radicales hidroxilo, éstos reaccionan aleatoriamente con una gran cantidad de sustancias presentes en el bagazo de agave, inclusive con la celulosa como lo afirman Lind et al. (1997).

En medio ácido, si ocurre la reacción de fragmentación de la lignina, mediante la ruptura del enlace β -aril éter con ozono molecular, no obstante, debido a la gran reactividad del ozono con los anillos aromáticos, la reacción de fragmentación de la lignina se lleva a cabo en muchísimo menos proporción que la reacción del ozono molecular con los anillos aromáticos presentes en la lignina, como lo proponen Bertaud et al. (2001), al obtener solamente trazas de vainillina, que es un subproducto de la reacción de fragmentación de la lignina. Esta reacción directa del ozono molecular, en medio ácido, se mencionó en el marco teórico en el apartado de oxidación avanzada, mecanismo Criegee (Figura 1). Los subproductos en esta reacción directa son, principalmente, ácidos carboxílicos como el ácido acético, ácido oxálico y el ácido fórmico, esta es la causa por la cual en la mayoría de los experimentos se obtuvo un pH más bajo al final de la ozonización, en comparación con el pH inicial. Probablemente, por esta razón es que no se logra el ablandamiento del bagazo

de agave, debido a que con la destrucción de los anillos aromáticos de la lignina por parte del ozono no se afecta la estructura de la misma y, en consecuencia, las fibras permanecen rígidas, no permitiendo la separación de las fibras individuales de celulosa para poder obtener pasta de papel, sino únicamente el blanqueo de las fibras con pH ácido.

Létumier et al. (1999) afirman que se ha demostrado que la lignina se destruye solo parcialmente con el ozono. Este oxidante rompe efectivamente los anillos fenólicos de las unidades poliméricas de fenil-propano de la lignina, pero es inefectivo para fracturar las cadenas laterales. Diversos estudios se han llevado a cabo de las reacciones de ozonización con modelos de lignina y han demostrado esta reactividad relativamente selectiva.

En la literatura se menciona que se obtiene una deslignificación muy alta con ozono, que varía desde un 50 % hasta un 87 %, utilizando diversa materia prima como rastrojo de maíz, bagazo de caña de azúcar, cascarilla de arroz, paja de cereal y madera. Estas investigaciones coinciden en que utilizaron un tamaño pequeño de partícula para facilitar la remoción de la lignina. Cheng et al. (2015b) indican que un tamaño pequeño de partícula ($< 48 \mu\text{m}$) fue el óptimo. Obtuvieron una alta deslignificación, debido a que, cuando se tiene un tamaño pequeño de partícula se tiene una gran superficie en las mismas y se facilita la reacción con el ozono. Gilli et al. (2012) explican que: “la reacción con el ozono es proporcional a la superficie expuesta de la lignina”. El objetivo en estas investigaciones es el de efectuar la deslignificación para liberar a la celulosa y hemicelulosa contenidas en la materia prima y posteriormente, realizar la hidrólisis enzimática de los azúcares de las que están compuestas, en seguida llevar a cabo la fermentación de estos azúcares y finalmente obtener bioetanol con una destilación. Un tamaño pequeño de partícula favorece este proceso de producción de bioetanol, pero para el propósito de elaborar pasta de papel se requiere que las fibras tengan una longitud de entre 1 y 3 mm (Mbachu, 1979), para que el papel tenga una buena resistencia a la tensión, al rasgado y al estallido. Por lo que un tamaño de partícula tan pequeño no sirve para obtener pasta de papel.

Los resultados obtenidos en la presente investigación son similares a los resultados que obtuvieron Tudare et al. (2013), quienes efectuaron ozonizaciones a 10.15 g de cascarilla

de arroz en un reactor de lecho fijo, a una temperatura ambiente de 23°C y con un tamaño de partícula promedio de 7 mm, en ese estudio, en la mejor remoción de lignina que obtuvieron, el contenido de lignina bajó de 15.53 % a 13.47 %, en comparación, en la mejor prueba realizada en la presente investigación en los experimentos principales, el contenido de lignina decreció de 15.76 % a 13.18 %.

La máxima reducción de lignina que se logró con el ozono fue del 38.67 %, en una de las pruebas preliminares efectuada con el ozonador "C" que generaba 8.7 mg de ozono/min, alimentado con oxígeno y con un pH de 11.

De acuerdo con Shrinath (1997), el ozono reacciona más fácilmente con los enlaces alifáticos C=C que con los enlaces aromáticos C=C. Sin embargo, en virtud de que en la lignina no se encuentran muchos enlaces alifáticos, se consumen pequeñas cantidades de ozono en estas reacciones. Debido a la estructura de resonancia del ozono, se comporta como un 1,3-dipolo en algunas reacciones con los anillos aromáticos. El ozono también se comporta como un electrófilo en las reacciones con los anillos aromáticos que se encuentran en la lignina. Los sustituyentes donadores de electrones en el anillo, tales como alquilos, metoxilos o hidroxilos, son promotores de esta reacción. Se está de acuerdo en general, que esta reacción resulta en la apertura del anillo aromático entre los átomos de carbono C₃ y C₄. En la reacción inicial en que se abre el anillo aromático, se forman derivados del ácido mucónico. Los enlaces alifáticos C=C resultantes son atacados subsecuentemente por el mecanismo de reacción 1,3-dipolo mencionado anteriormente. Esta reacción continúa mientras el ozono esté disponible, hasta que todos los enlaces alifáticos C=C hayan reaccionado (Figura 1. Mecanismo Criegee). En términos de blanqueo, esto significa que una vez que el anillo aromático se abre, la reacción debe ser detenida. Esto se debe a que el ozono reacciona preferencialmente con los enlaces alifáticos C=C del anillo abierto (reacciones que no son de blanqueo) en lugar de atacar a los anillos aromáticos remanentes de la lignina (reacción de blanqueo). Por tal motivo, el blanqueo sería más eficiente si los productos alifáticos de la apertura inicial del anillo son extraídos y el ozono aplicado nuevamente para atacar las unidades aromáticas remanentes. Este es el principio del blanqueo con multi-etapas del ozono. La eficiencia del blanqueo con ozono se afecta por el

pH al cual se lleva a cabo. La descomposición del ozono es marcadamente mayor a pH alcalino, comparada con el intervalo ácido. Esto se atribuye a los iones hidróxido y a los radicales perhidroxilo, los cuales promueven la descomposición del ozono en medio acuoso, los radicales hidroxilo generados en la descomposición catalizada por los iones hidróxido son extremadamente poderosos y oxidantes no selectivos, causando el rompimiento del enlace glicosídico en los carbohidratos. Se han llevado a cabo numerosos estudios para determinar el pH óptimo del blanqueo con ozono, la mayoría de los investigadores reportaron que un pH bajo es favorable para el blanqueo sin pérdida de viscosidad, siendo el pH óptimo de 1 a 3. Por otra parte, Roncero et al. (2003) obtuvieron los mejores resultados con un pH de 2.5 para el blanqueo con ozono de una pulpa de *Eucalyptus* de un proceso Kraft. Por lo antes expuesto y por el hecho de que en los experimentos realizados en la presente investigación se haya obtenido el color más claro del bagazo ozonado al pH de 2.57 y de que en la mayoría de los experimentos se obtuvo un pH más bajo al final de la ozonización, debido a que se generaron principalmente ácidos carboxílicos, **son indicios de que la mayor parte del ozono reaccionó con los anillos aromáticos de la lignina** y en mucho menor proporción con los enlaces β -aril éter. Esta última reacción es la que se requiere que ocurra para poder ablandar el bagazo de agave.

Transferencia de masa

En la Figura 7, se pueden visualizar las diferentes regiones que debe atravesar el ozono, desde la corriente del gas, al sitio de reacción (lignina) de la fibra. En la región del fluido móvil d_1 , el reactivo gaseoso es transportado por advección. Esta región constituye el régimen de flujo libre del gas externo a la masa de las fibras. La región d_2 representa una capa de líquido inmóvil externa adyacente a la superficie de la fibra, en donde no hay flujo del líquido. El ozono disuelto se mueve a través de esta región por difusión. En seguida, se encuentra la región d_3 , la cual es el sustrato sólido de la fibra. El ozono tiene que viajar necesariamente a través de los poros de la fase sólida por difusión de Fick, en última instancia, para alcanzar el sitio de reacción (lignina). El transporte a través de d_1 es bastante rápido, es en las regiones d_2 y d_3 donde se ofrece una resistencia significativa al transporte del ozono. Una vez que el sitio de reacción (lignina) ha sido alcanzado por el ozono, la

reacción es extremadamente rápida (Shrinath, 1997). La difusión del ozono en las regiones d_2 y d_3 también se dificulta debido a la baja solubilidad del ozono en el agua. Se determinó por medio del método colorimétrico de índigo (Clesceri et al., 1992), que la concentración de saturación del ozono en agua a 25°C y presión atmosférica es de 1.78 mg O_3/L . Adicionalmente, el coeficiente de transferencia de masa del ozono en el agua también es muy bajo, del orden de $k_{LaO_3} = 7.36 \times 10^{-2} s^{-1}$, que fue calculado en forma indirecta por García Sánchez (2008), estimando el coeficiente de transferencia de masa del oxígeno en el agua a temperatura ambiente (k_{LaO_2}), al medir la variación de la concentración del oxígeno disuelto con el tiempo, burbujando una corriente de oxígeno en un reactor similar al usado en la presente investigación, en agua previamente desoxigenada con sulfito de sodio.

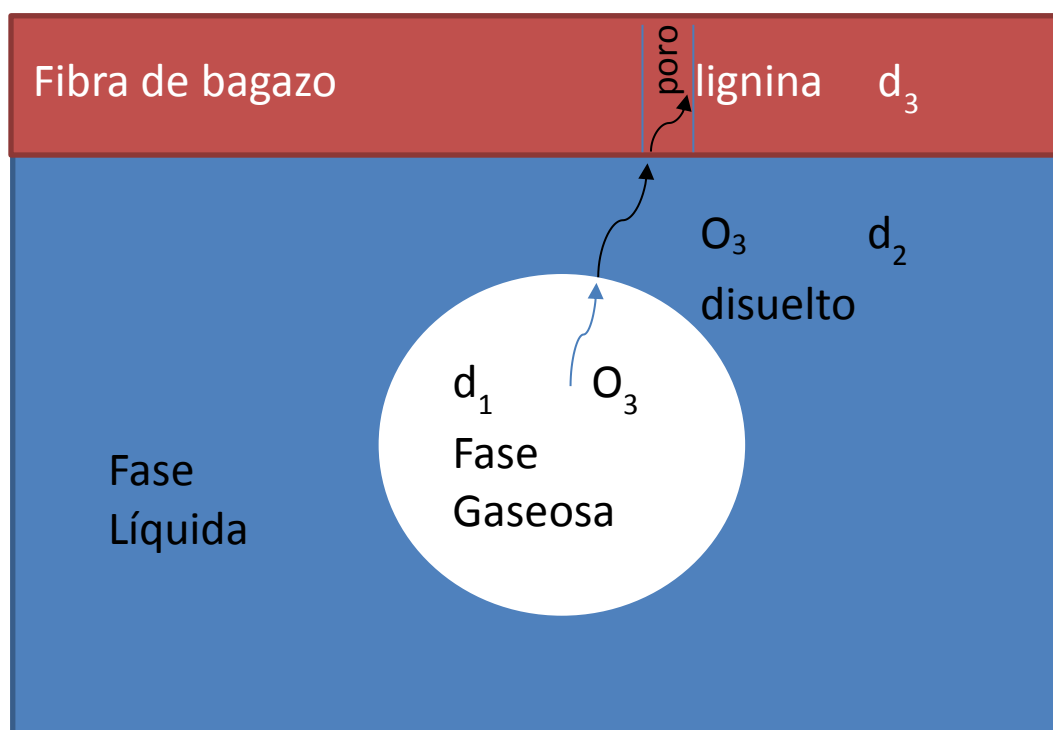


Figura 7. Transferencia de masa (Shrinath, 1997)

Por las razones antes expuestas, con un tamaño de partícula pequeño se favorece la transferencia de masa del ozono y por consiguiente la reacción con la lignina, probablemente por este motivo obtuvieron altas remociones de lignina en diversas investigaciones mencionadas en el estado del arte, en las cuales utilizaron un tamaño de partícula muy pequeño (desde 0.5 mm hasta $< 48 \mu m$). Como ya se mencionó, para el

propósito de elaborar papel no se puede utilizar un tamaño de partícula pequeño, debido a que para que el papel tenga buenas propiedades de resistencia se requieren fibras largas, de 1 a 3 mm de longitud de acuerdo con Mbachu (1979).

En las pruebas preliminares llevadas a cabo se obtuvo la mejor remoción de lignina, probablemente porque en los experimentos en los que se utilizó poca cantidad de bagazo de agave, alrededor de 1 gramo, las fibras se movían y agitaban por la acción del flujo del gas y, de esta manera, se favorecía la transferencia de masa del ozono hacia el sitio de reacción (lignina). Mientras que en los experimentos principales las fibras del bagazo permanecieron inmóviles en un lecho fijo; en estos últimos experimentos las burbujas de gas que transportaban al ozono se conducían por un solo camino a través del lecho fijo del bagazo, en lo que se conoce como “corto circuito”, por lo que en una parte del bagazo de agave no llegaba el ozono.

Por el contrario, en el proceso convencional de cocción con sosa, este reactivo alcanza más fácilmente el sitio de reacción (lignina) en las fibras de bagazo, en virtud de que el hidróxido de sodio está disuelto en la fase líquida, por lo que puede penetrar rápidamente en el interior de las fibras del bagazo de agave a través de sus poros. Esta transferencia de masa de la sosa hacia la lignina también se favorece con la alta temperatura de la cocción. El hidróxido de sodio se puede disolver fácilmente para formar soluciones acuosas tan concentradas como del 25 %, concentración a la cual se realizaron algunas pruebas.

9. CONCLUSIONES

- ❖ La máxima remoción de lignina del bagazo de agave que se logró con el ozono fue del 38.67 %, en una de las pruebas preliminares, con un pH de 11 y una dosis de ozono de 1.43 gramos de O₃ por gramo de bagazo.
- ❖ Los resultados de este estudio mostraron que el ozono es muy eficiente para el blanqueo del bagazo de agave en medio acuoso. Se observó que el mejor blanqueo del bagazo ozonado se obtuvo al pH inicial de 2.57.
- ❖ El hecho de que en los experimentos realizados en la presente investigación se haya obtenido el color más claro del bagazo ozonado al pH de 2.57 y de que en la mayoría de los experimentos se obtuvo un pH más bajo al final de la ozonización, debido a que se generaron principalmente ácidos carboxílicos, son indicios de que la mayor parte del ozono reaccionó con los anillos aromáticos de la lignina y en mucho menor proporción con los enlaces β-aril éter.
- ❖ Las observaciones efectuadas con el microscopio electrónico de barrido de los bagazos obtenidos a diferentes condiciones de pH, concentraciones de ozono y NaOH, mostraron diferentes estructuras que indican que el ozono produce una oxidación superficial en el bagazo de agave.
- ❖ Como conclusión general de esta investigación, el proceso de ozonización permite disminuir el contenido de lignina en el bagazo de agave de la industria tequilera, pero, en las condiciones de reacción estudiadas, no se llega a ablandar lo suficiente para poder separar las fibras individuales de la celulosa para obtener pasta de papel en un proceso de refinación en una pila holandesa y, de esta manera, estar en posibilidades de elaborar hojas de papel.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abou-Yousef H., El-Sakhawy M., Kamel S. (2005). Multi-stage Bagasse pulping by using alkali/Caro's acid treatment. Artículo de la revista *Industrial Crops and Products*, 21:3, pp. 337-341.
- Acuña O., Romo G. (1983). Posibilidades técnicas de elaboración de pulpa y papel a partir de las cabuyas blanca y negra.
- Assalin M. R., Rosa M. A., Durán N. (2004). Remediation of Kraft Effluent by Ozonation: Effect of Applied Ozone Concentration and Initial pH. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 26:3, pp. 317-322.
- Austin G. T. (1989). Manual de Procesos Químicos en la Industria. Mc Graw Hill, México, pp. 719-740.
- Barba C., de la Rosa A., Vidal T., Colom J. F., Farriol X., Montané D. (2002). TCF Bleached Pulps from *Miscanthus Sinensis* by the Impregnation Rapid Steam Pulping (IRSP) Process. Artículo de la revista *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 22:4, pp. 249-266.
- Barquinero E., Naranjo M. E., Reyes M., Islem P., Roman J. C. (2000). Blanqueo con Ozono de Pulpas Químicas de Bagazo. Unión de Investigación Producción de la Celulosa del Bagazo, Quivican, Habana, Cuba, Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel 2000.
- Beltrán F. J. (2004). Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Lewis Publishers, Boca Ratón, Florida, EUA, p 82.
- Bertaud F., Croué J. P., Legube B. (2001). Ozonation of a β -O-4 Dimer Lignin Model: By-Product Identification and Reaction Pathways. Artículo de la revista *Ozone Science & Engineering*, 23:2, pp. 139-148.
- Bhanu Rekha V., Ramachandralu K., Rasigha T. (2013). Enhancing the Absorbency of Bagasse through Enzymatic Delignification. Artículo de la revista *Fashion Technol Textile Eng*, 1:1.

- Bierbaum S., Öeller H. J. (2009). Cost Savings in the Ozone Treatment of Paper Mill Effluents Achieved By a Closed-Loop Ozone Control System. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 31:6, pp. 454-460.
- Binder A., Pelloni L., Fiechter A. (1980). Delignification of straw with ozone to enhance biodegradability. Artículo de la revista *European journal of applied microbiology and biotechnology*, 11:1, pp. 1-5.
- Canché-Escamilla G., De los Santos-Hernández J.M., Andrade-Canto S., Gómez-Cruz R. (2005). Obtención de Celulosa a Partir de los Desechos Agrícolas del Banano. Artículo de la revista *Información Tecnológica*, Vol. 16, N°1-2005, pp. 83-88.
- Caro Bermúdez M. A., Martínez Jiménez A., Serrano Carreón L. (2007). Caracterización del bagazo de agave como fuente de azúcares para la producción de etanol. Instituto de Biotecnología UNAM-Cuernavaca, Mor., VII Simposio Internacional de Producción de Alcoholes y Levaduras, XIII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería.
- Chang X. F., Olson J. A., Beatson, R. P. (2012). A Comparison between the Effects of Ozone and Alkaline Peroxide Treatments on TMP Properties and Subsequent Low Consistency Refining. Artículo de la revista *Bioresources Journal*, 7:1, pp. 99-111.
- Cheng L., Li W., Zhengxing C., Yongfu L., Ren W., Xiaohu L., Guolin C., Yanan L., Qiusheng Y., Jian L. (2015a). Ozonolysis pretreatment of maize stover: The interactive effect of sample particle size and moisture on ozonolysis process. Artículo de la revista *Bioresource Technology*, Tomo 183, pp. 240-247.
- Cheng L., Li W., Yong-fu L., Ren W., Zheng-xing C. (2015b). Effects of Ozone Pretreatment on the Enzymatic Hydrolysis Efficiency of Corn Stover. Artículo de la revista *Chemistry and Industry of Forest Products*, 35:6, pp. 58-62.
- Clesceri L. S., Greenberg A. E., Trussell R. R. (1992). Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. WPCF-APHA-AWWA, Ediciones Díaz de Santos, S. A., España, pp. 4-183 a 4-186.
- Consejo Regulador del Tequila [en línea] <http://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/>, consultado el 13/02/2016.

- Contreras H., Nagieb Z. A., Sanjuán R. (1997a). Delignification of Bagasse with Acetic Acid and Ozone. Part 1. Acetic Acid Pulping. Artículo de la revista *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 36:2, pp. 297-307.
- Contreras H., Nagieb Z. A., Sanjuán R. (1997b). Delignification of Bagasse with Acetic Acid and Ozone. II. Ozone Stage. Artículo de la revista *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 36:5, pp. 673-680.
- Csoka L., Locre C. (2011). Artículo de la revista *Énfasis Packaging*, 21 de julio de 2011.
- Daode S. (2014). Shao Daode Submits Patent Application for Papermaking Pulping Technology. Título de la publicación: Global IP News. Paper and Pulp Patent News, Número de Publicación de la Patente: CN103556515.
- De los Santos Ramos W. (2007). Eliminación de lignina en agua residual de la industria papelera por ozono, Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional ESIQIE, México D. F.
- Dimmel D. R., Schuller L. F. (1986). Structural/Reactivity Studies (I): Soda Reactions of Lignin Model Compounds. Artículo de la revista *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 6 (4), pp. 535-564.
- Enríquez Ríos A. (1981). Estudio de prefactibilidad para obtención de pulpa celulósica a partir del maguey tequilero. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional ESIQIE, México D. F.
- Eqra N., Ajabshirchi Y., Sarshar M. (2014). Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of sugarcane bagasse. Universidad de Tabriz, Irán. Artículo de la revista *Agric Eng Int: CIGR Journal*, 16(1), pp. 151-156.
- Espinosa Valdemar R. M., Moctezuma Barragán P., de la Torre Vega A. (2006). ¿A dónde irá nuestra basura? UAM-Azcapotzalco, México D. F., p 41.
- Feng S., Heji X., Yongfu L. (2015). Combined pretreatment using ozonolysis and ball milling to improve enzymatic saccharification of corn Straw. Artículo de la revista *Bioresource Technology*, Tomo 179, pp. 444-451.

- Gabir S., Khristova P. (1983). Fibrous semi-products from raw materials resources for paper and board production in Sudan. Agricultural residues: Bagasse and cotton stalks. Artículo de la revista *Agricultural Wastes*, 8:1, pp. 9-15.
- Gamal El-Din M., Smith D. W. (2002). Comparing Different Designs and Scales of Bubble Columns for Their Effectiveness in Treating Kraft Pulp Mill Effluents. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 24:5, pp. 307-320.
- Gamal El-Din M., Smith D. W. (2001). Maximizing the Enhanced Ozone Oxidation of Kraft Pulp Mill Effluents in an Impinging-Jet Bubble Column. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 23:6, pp. 479-493.
- García-Cubero M. T., Palacin L. G., Gonzalez-Benito G., Bolado S., Lucas S., Coca M. (2012). An analysis of lignin removal in a fixed bed reactor by reaction of cereal straws with ozone. Artículo de la revista *Bioresource Technology*, Tomo 107, pp. 229-234.
- García-Cubero M. T., Gonzalez-Benito G., Indacochea I., Coca M., Bolado S. (2009). Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye Straw. Artículo de la revista *Bioresource Technology*, 100:4, pp. 1608-1613.
- García Esteban L., Guindeo Casasús A., Peraza Oramas C., de Palacios de Palacios P. (2003). La madera y su anatomía, Fundación Conde del Valle de Salazar, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, España, pp. 309-318.
- García Sánchez S. G. (2008). Aplicación de Procesos de Oxidación con Ozono y Ozono-UV para la Degradación de 2,5-Dicloro Fenol en Agua. Tesis de Maestría UAM-Azcapotzalco, México D. F., pp. 70-73.
- Gilli E., Schmied F., Diebald S., Horvath A. T., Teichert C., Schennach R. (2012). Analysis of lignin precipitates on ozone treated kraft pulp by FTIR and AFM. Artículo de la revista *Cellulose*, Vol. 19, pp. 249-256.
- González-García S., Moreira M. T., Artal G., Maldonado L., Feijoo G. (2010). Environmental impact assessment of non-wood based pulp production by soda-anthraquinone pulping process. Artículo de la revista *Journal of Cleaner Production*, 18:2, pp. 137-145.
- González Suárez E., Area M. C., Turrado Saucedo J., Lozano Urbina L. A., Barreiros F. (2002). Introducción a la minimización de la incertidumbre en la alternativa de tecnología de pulpeo

con etanol para la producción de papel onda usando bagazo de caña de azúcar. Artículo de la revista *Centro Azúcar*, 29(4), pp. 14-19, octubre-diciembre, 2002.

- Gottschalk C., Libra J. A., Saupe A. (2000). *Ozonation of Water and Waste Water, A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application*. WILEY-VCH, Weinheim, Alemania, pp. 14-15.
- Grist S. R., Cook R. A., Raverty W. D., Laslett R. L. (1997). GC/MS characterization of effluents from the ozone bleaching of eucalypt kraft pulps. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 19:6, pp. 481-494.
- Greenberg A. E., Connors J. J., Jenkins D. (1981). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA-AWWA-WPCF, Washington D. C., EUA, pp. 399-402.
- Haq F., Ali H., Shuaib M., Badshah M., Hassan S. W., Hussain Munis M. F., Chaudhary H. J. (2016). Recent Progresses in Bioethanol Production from Lignocellulosic Materials: A Review. Artículo de la revista *International Journal of Green Energy*, DOI: 10.1080/15435075.2015.1088855
- Horton H. R., Moran L. A., Scrimgeour K. G., Perry M. D., Rawn J. D. (2008). *Principios de Bioquímica*. Pearson Prentice Hall, México, pp. 239-240.
- Hostachy J. C. (2010). Use of Ozone in Chemical and High Yield Pulping Processes. Latest innovations maximizing efficiency and environmental performance. Artículo de la revista *Appita Journal*.
- Huang G. L., Shi J. X., Langrish T. A. G. (2008). Environmentally friendly bagasse pulping with NH₄OH-KOH-AQ. Artículo de la revista *Journal of Cleaner Production*, 16:12, pp. 1287-1293.
- Iñiguez Covarrubias G., Díaz Teres R., San Juan Dueñas R., Anzaldo Hernández J. (2001). Utilization of by-products from the tequila industry. Part 2: Potential value of *Agave tequilana* Weber azul leaves. Universidad de Guadalajara. Artículo de la revista *ProQuest*, 24 de junio 2014, 17:28
- Jaouadi M., Msahli S., Sakli F. (2011). A Study of the Physical and Mechanical Properties of Paper Made from *Agave americana* L. Fibers. Artículo de la revista *Materials and Manufacturing Processes*, 26, pp. 567-572.

- Jeetah P., Golaup N., Buddynauth K. (2015). Production of cardboard from waste rice husk. Artículo de la revista *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3:1, pp. 52-59.
- Jiménez L., López F., Martínez C. (1993). Paper from Sorghum Stalks. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Córdoba, España, Artículo de la revista *Holzforschung*, Vol. 47, 1993, No. 6
- Kaindl N., Liechti P. A. (2008). Advanced Effluent Treatment with Ozonation and Biofiltration at the Paper Mill SCA-Graphic Laakirchen AG – Austria: Design and Operation Experience. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 30:4, pp. 310-317.
- Khistova P., Kordsachia O., Patt R., Karar I., Khider T. (2006). Environmentally friendly pulping and bleaching of bagasse. Artículo de la revista *Industrial Crops and Products*, 23:2, pp. 131-139.
- Ksenofontova M. M., Mitrofanova A. N., Mamleeva N. A., Pryakhin A. N., Lunin V. V. (2003). Ligninsulfonate Ozonation in the Presence of Transition Metal Ions. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 25:6, pp. 505-512.
- Laborde Aguirre A. E., Valencia Gallegos J. A., Hernández Valdez J. S., Del Real Laborde J. I., Laborde Cancino M. J. S. (2010). Proceso para preparar una mezcla termoplástica polimérica a base de fibras, residuos de agave y aditivos oxo-degradativos para preparar artículos de plástico biodegradables, Soluciones Biodegradables de México S. A. de C. V., Sistema de Información de la Gaceta de la Propiedad Industrial, Ficha 4908136, Ejemplar 1357.
- Lachenal D., Pipon G., Chirat C. (2009). Final Pulp Bleaching by Ozonation: Chemical Justification and Practical Operating Conditions. Artículo de la revista *Pulp & Paper Canada*, 110.4, pp. 31-34.
- Laftah W. A., Abdul Rahman W. A. W. (2016). Pulping Process and the Potential of Using Non-Wood Pineapple Leaves Fiber for Pulp and Paper Production: A Review. Artículo de la revista *Journal of Natural Fibers*, 13:1, pp. 85-102.
- Lemeune S., Barbe J. M., Trichet A., Guilard R. (2000). Degradation of Cellulose Models During an Ozone Treatment. Ozonation of Glucose and Cellobiose With Oxygen or Nitrogen as Carrier Gas at Different pH. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 22:5, pp. 447-460.

- Létumier F., Barbe J. M., Trichet A., Guillard R. (1999). Ozonation Reactions of Monomer and Dimer Lignin Models: Influence of a Catalytic Amount of a Manganese Cyclam Derivative on the Ozonation Reaction. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 21:1, pp. 53-67.
- Liebergott N. (1975). Use of ozone in the pulp and paper industry for pulp bleaching, Pulp & Paper Research Institute of Canada. First International Symposium on Ozone for Water & Wastewater Treatment, International Ozone Institute, Hampson Press, EUA, pp. 614-624B.
- Lind J., Merényi G., Wegner K. (1997). The Chemistry of Ozone During Pulp Bleaching. Artículo de la revista *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 17:3, pp. 297-326.
- Mamleeva N. A., Kharlanov A. N., Fionov A. V., Lunin V. V. (2011). Ozonation of Deciduous Wood in the Presence of Hydrogen Peroxide. Artículo de la revista *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 85, No. 10, pp. 1729-1736.
- Mamleeva N. A., Autlov S. A., Bazarnova N. G., Lunin V. V. (2009). Delignification of softwood by ozonation. Artículo de la revista *Pure and Applied Chemistry*, 81:11, pp. 2081-2091.
- Martínez de las Marías P. (1972). Química y Física de los Altos Polímeros y Materias Plásticas. Editorial Alhambra, Madrid, España, pp. 26-27.
- Mayer L. (1987). Métodos de la Industria Química, Editorial Reverté, Barcelona, España, p 155.
- Mbachu R. A. D. (1979). Degradation of Lignin by Ozone. Tesis de Doctorado Universidad McGill, Departamento de Química, Montreal, Canadá.
- Medeiros D. R., Pires E. C., Mohseni M. (2008). Ozone Oxidation of Pulp and Paper Wastewater and its Impact on Molecular Weight Distribution of Organic Matter. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 30:1, pp. 105-110.
- Michniewicz M., Stufka-Olczyk J., Milczarek A. (2012). Ozone Degradation of Lignin; its Impact Upon the Subsequent Biodegradation. Artículo de la revista *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol. 20, No. 6B (96), pp. 191-196.
- Ortiz Lozoya C. E. (2002). Eliminación de Fenol Mediante Procesos de Oxidación Avanzada. Tesis de Maestría UAM-Azcapotzalco, México D. F., pp. 6, 20-35.

- Panneerselvam A. (2013). Ozonolysis – A Novel Oxidative Pretreatment technology For Energy Grasses. Artículo de la revista *Dissertation Abstracts International*, 75:10, p 143.
- Parkinson G. (2002). Novel reactor speeds up ozone delignification. Artículo de la revista *Chemical Engineering*, 109:11, p 17.
- Polanco Yermanos C. (2013). Artículo del periódico El País Economía, Cali, Colombia, 5 Nov. 2013.
- Quesada Medina J. (1995). Tratamiento con Ozono de Residuos Lignocelulósicos. Aplicación a Materiales Obtenidos por Fraccionamiento e Identificación de Productos de Reacción. Tesis de Doctorado Universidad de Murcia.
- Ramírez Cortina C. R., Alonso Gutiérrez M. S., Rigal L. (2012). Tratamiento alcalino de los residuos agroindustriales de la producción del tequila, para su uso como complemento de alimento de rumiantes. Artículo de la revista *AIDIS UNAM*, Vol. 5 No. 2, 2 de Agosto de 2012.
- Rodríguez Macías R., Alcantar González E. G., Iñiguez Covarrubias G., Zamora Natera F., García López P. M., Ruiz López M. A., Salcedo Pérez E. (2010). Caracterización física y química de sustratos agrícolas a partir de bagazo de agave tequilero. Artículo de la revista *Interciencia*, Vol. 35 No. 7, julio 2010.
- Rodríguez T., Botelho D., Cleto E. (2008). Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. Artículo de la revista *Facultad Ing. Univ. Antioquia*, N.º 46, pp. 24-38.
- Roncero M. B. (2006). Obtención de una secuencia “TFC” con la aplicación de ozono y enzimas para el blanqueo de pastas madereras y de origen agrícola. Tesis de Doctorado publicada en la revista *Industria de la Pulpa y el Papel*, número 58.
- Roncero M. B., Queral M. A., Colom J. F., Vidal T. (2003). Why Acid pH Increases the Selectivity of the Ozone Bleaching Processes. Artículo de la revista *Ozone: Science and Engineering*, 25:6, pp. 523-534.
- Rounsaville J., Rice R. G. (1996). Evolution of ozone for the bleaching of paper pulps. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 18:6, pp. 549-566.

- Ruiz J., Freer J., Rodríguez J., Baeza J. (1997). Ozone organosolv bleaching of radiata pine kraft pulp. Artículo de la revista *Wood Science and Technology*, Junio 1997, Vol. 31, No. 3, pp. 217-223.
- Sanjuán Dueñas R., Grellmann K. A. (1987). El Maguey Como Fuente de Materias Primas para la Obtención de Pulpas. Amatl: Boletín Informativo del Instituto de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara, abril-junio 1987, número 1, pp. 1-9.
- Santamaría J. M., Herguido J., Menéndez M. A., Monzón A. (1999). Ingeniería de Reactores. Editorial Síntesis, Madrid, España, pp. 208-213.
- Secretaría de Economía, NMX-EE-022-1983, Tensión en papel y cartón plegadizo - Energía absorbida (TEA) – Método de prueba.
- Secretaría de Economía, NMX-EE-108-1981, Determinación de la resistencia al rasgado.
- Secretaría de Economía, NMX-N-001-SCFI-2011, Papel, cartoncillo y cartón (peso por unidad de área) – Método de prueba.
- Secretaría de Economía, NMX-N-069-SCFI-2008, Industrias de celulosa y papel – Freeness de la pulpa – Método de prueba.
- Secretaría de Economía, NMX-N-087-SCFI-2008, Industrias de celulosa y papel – Resistencia del papel al estallido (Mullen) – Método de prueba.
- Secretaría de Economía, NMX-N-103-SCFI-2009, Industrias de celulosa y papel – Determinación de la porosidad del papel (Gurley) – Método de prueba.
- Secretaría de Economía, NOM-006-SCFI-2012, Bebidas alcohólicas – Tequila – especificaciones.
- Secretaría del Medio Ambiente y Desarrollo Territorial (SEMADET), Gobierno de Jalisco [en línea] http://semadet.jalisco.gob.mx/sites/files/anexo_guia_industria_tequilera_v0.3/, consultado el 06/04/2014.
- Sepúlveda Abundis M. X., Rosa Sierra A., González Madariaga F. J. (2011). Diseño y desarrollo de envases conformados por residuos de fibra de agave. Artículo Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México.

- Shrinath A. S. (1997). Reaction and Mass Transfer Model for Ozone Bleaching of High Consistency Soda (AQ)-Oxygen Eucalyptus Pulps. Tesis de Doctorado Universidad Estatal de Nueva York, Colegio de Ciencia Ambiental y Forestal, EUA.
- Souza-Correa J. A., Ridenti M. A., Oliveira C., Araujo S. R., Amorim J. (2013). Decomposition of lignin from sugarcane bagasse during ozonation process monitored by optical and mass spectrometries. Artículo de la revista *J Phys Chem B.*, 117(11): 3110-9
- Stern A. M., Gasner L. L. (1974). Degradation of lignin by combined chemical and biological treatment. Artículo de la revista *Biotechnology and Bioengineering*, 16:6, pp. 789-805.
- Sugimoto T., Magara K., Hosoya S., Oosawa S., Shimoda T., Nishibori K. (2009). Ozone pretreatment of lignocellulosic materials for ethanol production: Improvement of enzymatic susceptibility of softwood. Artículo de la revista *Holzforschung*, 63:5, pp. 537-543.
- Sun Y., Lanouette R., Pelletier E., Cloutier J. N., Epiney M. (2015). Impact of ozone and oxygen inter-stage treatment on TMP qualities and fibre development. Artículo de la revista *Appita Journal*, 68:1, pp. 60-66.
- Sun Y. (2014). Study of fiber behavior when treated with ozone applied when setting in chemi-thermomechanical pulp. Artículo de la revista *Dissertation Abstracts International*, 75:11, p 155.
- Tang W. Z. (2004). Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes. Lewis Publishers, Boca Ratón, Florida, EUA, pp. 283-289.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI T 211 om-93, Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI T 222 om-02, Acid-insoluble lignin in wood and pulp.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI T 550 om-08, Determination of equilibrium moisture in pulp, paper and paperboard for chemical analysis.

- Torres A. L., Roncero M. B., Colom J. F., Martínez J. A., Vidal T. (2004). Application of an Experimental Design to Modeling of Ozone Bleaching Stage in TCF Processes. Artículo de la revista *Ozone: Science and Engineering*, volumen 26, pp. 443–451.
- Toyokazu M., Seung-Hwan L., Seiichi I., Takashi E. (2012). Combined pretreatment using ozonolysis and wet-disk milling to improve enzymatic saccharification of Japanese cedar. Artículo de la revista *Bioresource Technology*, Tomo 126, pp. 182-186.
- Tudare J., Faneite A., Ferrer A., Chacón D., Ríos J., Ledesma A. (2013). Pretratamiento de la Cascarilla de Arroz, con Ozono, para Producción de Bioetanol, Universidad del Zulia, Venezuela, Artículo de la revista *Conference Paper*, octubre 2013 DOI: 10.13140/2.1.1852.7040.
- Valenzuela Zapata A. G. (2003). El Agave Tequilero Cultivo e Industria de México. Ediciones Mundi-Prensa, México, pp. 15, 27-35, 154-157.
- Van Heiningen A. R., Ni Y., Zhang X. (1998). Basic engineering design data for ozone/solvent bleaching of ALCELL-derived pulp: the O₃/solvent technology naturally fits the ALCELL process. Artículo de la revista *Pulp & Paper Canada*, 99:1, p. 44.
- Venter G., Colodette J. L., Mendes Da Silva L. H. (2008). Reaction rates of lignin and hexenuronic acids with chlorine dioxide, ozone, and sulfuric acid. Artículo de la revista *Wood and Fiber Science*, 40:2, pp. 190-201.
- Vincent Vela M. C., Álvarez Blanco S., Zaragoza Carbonell J. L. (2009). Química Industrial Orgánica, Editorial Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, pp. 213-223.
- Yan J. (2009). Modern Kraft Pulping Technology Developed by Metso Paper. Artículo de la revista *Japan Tappi Journal*, 63:5, pp. 512-518.
- Yayin I. (1992). Optimization of Sodium Carbonate-Sodium Hydroxide Pulping of Wheat Straw for Corrugating Medium Production. Tesis de Maestría Western Michigan University, Department of Paper and Printing Science and Engineering.
- Yichao L., Shijie L., Jiang L., Runcang S. (2010). Effect of hot-water extraction on alkaline pulping of bagasse. Artículo de la revista *Biotechnology Advances*, 28:5, pp. 609-612.

- Young J. (1993). Solvent pulping symposium looks at current, future technology. Artículo de la revista *Pulp & Paper*, 67:2, p. 117.
- Zambrano Becker D. A., Pereira Soto M.A., Berg Gebert A. K. (2003). Oxidación Selectiva de Lignina con Ozono en Medio Acético. Universidad de Concepción.
- Zanuttini M., McDonough T., Courchene C., Mocchiutti P. (2007). Upgrading OCC and recycled liner pulps by medium-consistency ozone treatment. Artículo de la revista *TAPPI Journal*, 6:2, pp. 3-8.
- Zhou H., Smith D. W. (2000). Ozonation Dynamics and Its Implication for Off-Gas Ozone Control in Treating Pulp Mill Wastewaters. Artículo de la revista *Ozone: Science & Engineering*, 22:1, pp. 31-51.