

Estudio de los Procesos de Deslignificación con NaOH y Na₂SO₃ e Infiltración de Silicato de Sodio en la Madera de Balsa

Elkin Leonardo Mesa Sierra

Trabajo de Grado Presentado como Requisito para Optar por el Título de Ingeniero Químico

Director

Ramiro Martínez Rey

Ingeniero Químico, PhD

Universidad Industrial de Santander

Faculta de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2017

DEDICATORIA

A Dios por darme la vida, la salud, la fortaleza necesaria en los momentos de dificultad, el bienestar y la capacidad para llevar a cabo mi investigación y toda mi carrera, ya que nada en mi vida sería posible de no ser por él.

A mis padres, Luis Ernesto Mesa Forero y Gladys Sierra Prada, por su confianza, amor y apoyo incondicional. Por cada uno de sus esfuerzos y consejos, que con dedicación han hecho reflexionar y surgir mi caminar en cada importante experiencia. Porque gracias a los buenos principios y valores que me inculcaron durante la infancia, hoy en día puedo decir que soy fiel reflejo de ello.

A mis hermanos Paola y Julian, que espero que continúen con sus proyectos de vida en búsqueda de mejorar como personas y profesionales.

A mi esposa Lizeth Katherine Aceros por su amor incondicional, su paciencia y su apoyo total en los buenos y malos momentos. Por ser la persona que apoyo, aconsejo y valoro cada esfuerzo de mi experiencia

Elkin Leonardo Mesa Sierra

Agradecimientos

A la **Universidad Industrial de Santander (UIS)**, por brindarnos la oportunidad de formarnos personal y profesionalmente en su alma máter.

A la **Escuela de Ingeniería Química** por acogerme y entregarme las bases para salir a desempeñar nuestra profesión.

Al **PhD Ramiro Martínez Rey** por los conocimientos compartidos, por toda la confianza que depositó en mí y por darme la grandiosa oportunidad de realizar este proyecto.

A los **Técnicos del Laboratorio de Ingeniería Química Don Eduardo y Don Wilson** por su disposición de servicio y dedicación en las diferentes etapas.

Al **Químico General Joaquín** por la colaboración y total disposición para realizar las diferentes pruebas en el espectrómetro uv-vis.

Al **Ingeniero Guillermo** por su asesoría y total disposición a colaborar ante los imprevistos presentados durante el proyecto

A mis amigas **Angélica, Aleja, Cindy, Diana, Juliana, Nathalia y Wendy** por brindarme su valiosa amistad durante todo este tiempo y compartir tantos buenos momentos conmigo.

Tabla de Contenido

	pág.
Introducción	14
1. Objetivos	16
2. Marco Teórico.....	17
2.1. Estructura y composición química de la madera.....	17
2.1.1. Celulosa.....	17
2.1.2. Hemicelulosa.....	18
2.1.3. Lignina.	19
2.2. Distribución de la lignina en la pared celular.....	20
2.3. Métodos de extracción de lignina	21
2.4. Métodos analíticos para determinar la cantidad de lignina	22
2.5. Blanqueo de madera deslignificada	23
2.5.1. Blanqueo convencional.	23
2.5.2. Blanqueo con peróxido de hidrógeno.	24
2.6. Fabricación de madera transparente.....	24
3. Metodología experimental.....	26
3.1. Descripción de la metodología experimental.....	27
3.1.1. Reactivos.....	27
3.1.2. Deslignificación de madera de balsa.....	28
3.1.3. Blanqueo de madera de balsa deslignificada	31
3.1.4. Infiltración de silicato de sodio a la madera de balsa blanqueada.	32
3.1.5. Escalado.	33
4. Resultados y análisis de resultados	34
4.1. Efecto del tiempo de tratamiento y la temperatura en el proceso de deslignificación	34
4.2. Efecto del tiempo de tratamiento y la temperatura en el proceso de blanqueo.....	41
4.3. Efecto de la infiltración de silicato de sodio a la madera de balsa blanqueada.....	43

4.4. Efecto del tamaño de las muestras de madera de balsa en los proceso de deslignificación, blanqueo e infiltración de silicato de sodio	45
5. Conclusiones	47
6. Recomendaciones	49
Referencias bibliográficas.....	50
Apéndices.....	56

Lista de Figuras

	pág.
Figura 1. Estructura de la celulosa. Adaptado de Klemm, 2005	18
Figura 2. Representación sugerida de la hemicelulosa en la pared celular de una planta vista como un material compuesto. Adaptado de Montero et al., 2012.....	18
Figura 3. Estructuras Químicas de los monolignoles. Adaptado de Jingjing, 2011.....	19
Figura 4. Estructura de la pared celular de la madera. Adaptado de Holtman, 2003.....	20
Figura 5. Metodología experimental.....	27
Figura 6. Estudio cinético del contenido de lignina de muestras de madera de balsa de 25 x 25 mm y 4mm de espesor deslignificadas.	35
Figura 7. Modelo cinético del contenido de lignina de madera de balsa deslignificada en forma logarítmica y en función del tiempo t.	36
Figura 8. Linealización cinética de primer orden de contenido de lignina de madera de balsa deslignificada a a) 371 K, b) 363 K, c) 343 K.	37
Figura 9. Linealización ecuación de Arrhenius.....	39
Figura 10. Contenido de lignina experimental vs contenido de lignina calculado con el modelo cinético encontrado de la deslignificación de madera de balsa a a) 371 K, b) 363 K, c) 343 K.....	40
Figura 11. Registro fotográfico del efecto del tiempo y la temperatura en el blanqueo de las muestras de madera de balsa deslignificada a A) 371 K, B) 363 K y C) 343 K durante 1) una hora de blanqueo, 2) dos horas de blanqueo, 3) tres horas de blanqueo y 4) cuatro horas de blanqueo.	42
Figura 12. Transmitancia óptica de muestras de madera de balsa después de cada proceso.	44
Figura 13. Muestras de madera de balsa a) sin tratamiento, b) deslignificada, c) blanqueada, e d) infiltrada con silicato de sodio.....	45
Figura 14. Transmitancia de la muestras de madera de balsa de diferentes tamaños.	46

Figura 15. Muestra a) pequeña y b) grande de madera de balsa deslignificada y blanqueada.....	46
Figura 16. . Linealización cinética de primer orden de contenido de lignina de madera de balsa deslignificada a 371 K	60
Figura 17. Linealización de la ecuación de Arrhenius.	62
Figura 18. Secado en tapas plásticas de las muestras de madera de balsa infiltrada cubiertas con silicato de sodio.....	68
Figura 19. Secado de muestras de madera de balsa infiltradas con silicato de sodio en medio de dos portamuestras de vidrio.	68
Figura 20. Linealización cinética de segundo orden de contenido de lignina de madera de balsa deslignificada a a) 371 K, b) 363 K, c) 343 K	85

Lista de Tablas

	pág.
Tabla 1 Descripción de los principales métodos de extracción de lignina.....	21
Tabla 2 Constantes cinéticas a diferentes temperaturas de una cinética de primer orden para el contenido de lignina	38
Tabla 3 Factor preexponencial (A) y Energía de activación (Ea) del proceso de deslignificación de madera de balsa.....	38
Tabla 4 Resultados de deslignificación de madera de balsa a 371 K.....	60
Tabla 5 Constantes cinéticas a diferentes temperaturas.....	61
Tabla 6 Resultados de deslignificación de madera de balsa a 371 K.....	63
Tabla 7 Resultados de deslignificación de madera de balsa a 363 K.....	63
Tabla 8 Resultados de deslignificación de madera de balsa a 343 K.....	63
Tabla 9 Contenido de lignina experimental y calculado con el modelo cinético a 371 K.....	65
Tabla 10 Contenido de lignina experimental y calculado con el modelo cinético a 363 K.....	65
Tabla 11 Contenido de lignina experimental y calculado con el modelo cinético a 343 K.....	66

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Cálculo de las cantidades de reactivos para preparar las soluciones de NaOH, Na ₂ SO ₃ y H ₂ O ₂	56
Apéndice B. Procedimiento matemático para encontrar el modelo cinético de deslignificación, las constantes cinéticas, el factor preexponencial y la energía de activación.	58
Apéndice C. Resultados del contenido de lignina experimental en el estudio cinético.	63
Apéndice D. Contenido de lignina experimental y calculado	65
Apéndice E. Esquema del montaje experimental de los procesos a) deslignificación y blanqueo, b) Infiltración del silicato de sodio.....	67
Apéndice F. Secado de muestras de madera de balsa infiltradas con silicato de sodio	68
Apéndice G. Problemas presentados durante el desarrollo de las fases de deslignificación y blanqueo de la madera de balsa.....	69
Apéndice H. Problemas presentados durante el desarrollo de la fase de infiltración de silicato de sodio en la madera de balsa blanqueada.....	75
Apéndice I. Demostración de que los resultados del estudio cinético obtenido en la investigación no se ajustan a una cinética de segundo orden.....	83

Resumen

TÍTULO: ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE DESLIGNIFICACIÓN CON NaOH Y Na₂SO₃ E INFILTRACIÓN DE SILICATO DE SODIO EN LA MADERA DE Balsa.*

AUTOR: ELKIN LEONARDO MESA SIERRA**

PALABRAS CLAVES: MADERA TRANSPARENTE, DESLIGNIFICACIÓN, SILICATO DE SODIO, TRANSMITANCIA, CINÉTICA

DESCRIPCIÓN: La madera transparente es un material revolucionario que está impactando los campos emergentes de alta tecnología como la electrónica verde y la energía limpia además de la construcción, debido al equilibrio favorable que presenta entre la transparencia óptica y la opacidad que se origina por la dispersión de la luz causada por el tejido de la madera, Una de las formas de obtener compuestos de madera transparentes es mediante la extracción rápida de la lignina a través de los canales formados naturalmente en la madera sin el colapso de la estructura utilizando NaOH, Na₂SO₃ y H₂O₂, seguido por una infiltración rápida de polímeros mediante vacío.

En el presente estudio se evaluó el efecto que tiene el tiempo de tratamiento y la temperatura en los procesos de deslignificación y blanqueo, además del efecto que ocasiona sobre la madera de balsa deslignificada y blanqueada, la infiltración de silicato de sodio a través de ciclos de vacío.

Como resultado de este proyecto de investigación se obtienen muestras de madera de balsa infiltradas con silicato de sodio ópticamente transparentes con una transmitancia óptica del 40% en una amplia gama de longitudes de onda entre 400 nm y 700 nm. También se presenta un estudio cinético para el proceso de deslignificación de madera de balsa, además de las condiciones de temperatura y tiempo en las que se logra eliminar la mayor cantidad de lignina en los procesos de deslignificación y blanqueo.

* Proyecto de grado para optar por el título de Ingeniero Químico.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ramiro Martínez Rey. Ingeniero Químico, Ph.D.

Abstract

TITLE: STUDY OF THE PROCESSES OF DELIGNIFICATION WITH NaOH AND Na₂SO₃ AND INFILTRATION OF SODIUM SILICATE IN Balsa WOOD. *

AUTHORS: ELKIN LEONARDO MESA SIERRA. **

KEY WORDS: TRANSPARENT WOOD, DELIGNIFICATION, SODIUM SILICATE, TRANSMITTANCE, KINETICS.

DESCRIPTION: Transparent wood is a revolutionary material that is impacting the emerging high - tech fields such as green electronics and clean energy as well as construction, due to the favorable balance which occurs between the optical transparency and opacity that is caused by the scattering of light caused by the wood tissue. One of the ways to obtain transparent wood composites is through the quick extraction of lignin through channels naturally formed in the wood without the collapse of the structure using NaOH, Na₂SO₃ and H₂O₂, followed by a rapid polymers vacuum infiltration.

The present study evaluated the effect of treatment time and temperature on the delignification and bleaching processes, as well as the effect of sodium silicate infiltration through vacuum cycles on delignified and bleached balsa wood.

As a result of this research project, samples of balsa wood infiltrated with sodium silicate optically transparent with an optical transmittance of 50% in a wide range of wavelengths between 400 nm and 700 nm are obtained. A kinetic study is also presented for the process of delignification of balsa wood, in addition to the temperature and time conditions in which the largest amount of lignin in the delignification and bleaching processes is eliminated.

*Bachelor Thesis.

**Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Ramiro Martínez Rey. Ingeniero Químico, Ph.D.

Introducción

La madera es un material ideal para la construcción y para la decoración en interiores y exteriores debido a sus excelentes propiedades mecánicas y las características ambientales deseables, tales como la sostenibilidad y renovabilidad. Sin embargo, la madera está muy influenciada por el medio ambiente y tiene algunas desventajas naturales (Rowell, 2012). Debido a sus componentes orgánicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) que comprenden un grupo hidroxilo abundante, la madera tiende a absorber la humedad cuando se expone al agua, lo que la lleva a hincharse, contraerse, y romperse o a una destrucción biológica, como la podredumbre, y el moho, causada por la humedad y por la invasión de microorganismos, hongos e insectos (Lu, Feng & Zhan, 2014).

No obstante la madera no solo tiene desventajas también cuenta con muchas ventajas que le han permitido por muchos años ser un recurso primario de la sociedad humana al estar presente en aplicaciones como el papel, el cartón, suministros médicos, la construcción de hogares, aviones y muebles (Hu et al., 2016b). Estas aplicaciones han estado bien desarrolladas en los últimos miles de años. Sin embargo “la madera tiene mucho más que ofrecer como material avanzado, impactando los campos emergentes de alta tecnología como la bioingeniería, la electrónica flexible y la energía limpia mediante la obtención de compuestos de madera transparentes ” (Hu et al., 2016b, p.9306).

La madera natural no es transparente por dos razones. Primero, la madera natural tiene microcanales que dispersan la luz en la gama visible y en segundo lugar, la madera se compone de hasta

el 30% en masa de lignina que absorbe la luz visible y conduce a la apariencia opaca de la mayoría de las maderas. (Hu et al., 2016a).

Muchas técnicas se han utilizado con el fin de superar las desventajas de la madera e incursionar en las aplicaciones de alta tecnología. Estas técnicas incluyen tratamientos térmicos (Esteves y Pereira, 2009), tratamientos con compuestos orgánicos de silicio (silanos, siloxanos y siliconas) (Cappelletto et al., 2013), además de otros tratamientos con resinas, ceras y petróleo, los cuales tienen ventajas inherentes pero también tienen varias limitaciones, como principios activos, la baja eficiencia, operación costosa y los impactos negativos en la salud humana y en el medio ambiente (Lu, Feng, & Zhan, 2014).

Recientemente un grupo de investigadores de la Universidad de Maryland y del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, publicó un artículo (Transparent and haze wood composites for highly efficient broadband light management in solar cells) en el que mediante tratamientos basados en el proceso de extracción de lignina kraft y utilizando hidróxido de sodio, sulfito de sodio, y peróxido de hidrógeno podían remover la lignina de una muestra de madera de tilo y reemplazarla por un polímero (polivinilpirrolidona) sometiéndola a un proceso de vacío (Hu et al., 2016a). Ellos obtuvieron como resultado, una madera altamente transparente, con buenas propiedades mecánicas y resistente a la humedad, lo que convierte a esta madera en un material con potencial en áreas como la electrónica, la energía limpia y en la construcción.

Particularmente el desarrollo de este proyecto se basa en el artículo realizado por los investigadores de la Universidad de Maryland tomándolo como un punto de referencia para encontrar las condiciones que nos permitan retirar la mayor cantidad de lignina.

1. Objetivos

Generales:

Retirar la lignina presente en muestras de madera de balsa y reemplazarla con silicato de sodio mediante infiltraciones al vacío.

Específicos:

- Analizar el efecto de la temperatura y tiempo de tratamiento durante el proceso de deslignificación de muestras de madera de balsa.

- Analizar el efecto de la temperatura y tiempo de tratamiento durante el proceso de blanqueo de las muestras de madera de balsa deslignificadas.

- Encontrar el tiempo de tratamiento que permita infiltrar silicato de sodio en muestras de madera de balsa deslignificada y blanqueada mediante ciclos de vacío.

2. Marco Teórico

2.1. Estructura y composición química de la madera

La madera es un material multifuncional, heterogéneo, higroscópico, celular y anisotrópico, compuesto de fibras de celulosa y hemicelulosa adheridas juntas por lignina (Fan, Chow y Zhang, 2009). La madera tiene una estructura en varios niveles de jerarquía, los cuales van desde milímetros (patrones de anillos de crecimiento) a través de micrómetros (patrones de células traqueidas, texturas de paredes celulares macro y micro fibrillas) hasta escala nanométrica (Fibras de celulosa molecular y estructuras de membrana de las paredes celulares) (Daud y Shanks, 2014). Las especies de madera de acuerdo a su composición y estructura se pueden dividir en dos grupos: madera dura y madera blanda. Las maderas blandas están compuestas principalmente por células de traqueida y parenquima, mientras que la microestructura celular de la madera dura es más compleja y contiene además de células fibras libriformes, que fortalecen mecánicamente la madera (Fan, Chow y Zhang, 2009).

2.1.1. Celulosa. La celulosa es el principal componente de los carbohidratos de madera y es un polisacárido que consiste en unidades de glucosa. La molécula de celulosa es lineal y forma fácilmente enlaces de hidrógeno con moléculas vecinas (Klemm, 2005). La estructura de la molécula de celulosa se muestra en la Figura 1.

Como puede verse en la Figura 1, la celulosa es un polímero de glucano que consiste en D-glucosa unida por enlaces β -1,4-glicosídicos (Klemm 2005). La celulosa es una sustancia insoluble en la mayoría de los disolventes, incluyendo un álcali fuerte, por lo que se hace difícil separarla de

la madera en forma pura, pues está estrechamente integrada con lignina y hemicelulosa (Jingjing, 2011).

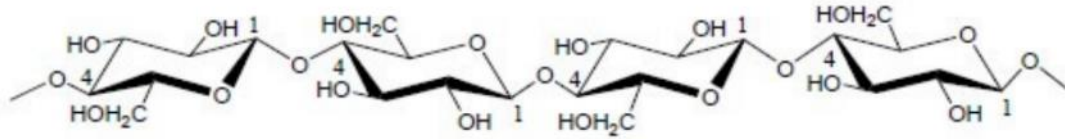


Figura 1. Estructura de la celulosa. Adaptado de Klemm, 2005

2.1.2. Hemicelulosa. Las hemicelulosas son generalmente heteropolisacáridos, consistentes en dos o más tipos de hexosas y pentosas, mientras que la celulosa es un homopolisacárido de glucosa. Debido a estas diferencias, las propiedades físicas de las hemicelulosas son bastante diferentes de las de la celulosa, ya que la hemicelulosas desempeñan directamente un papel en las propiedades mecánicas de las paredes celulares vegetales (Hu et al., 2016b). Una posibilidad es que la pared celular de la planta pueda ser vista como un material compuesto, donde las fibrillas cristalinas de celulosa actúan como fibras de refuerzo y las hemicelulosas amorfas (y ligninas) establecen una matriz flexible (Figura. 2) (Montero et al., 2012). En otras palabras, el papel de las hemicelulosas es conectar las fibrillas de celulosa y al mismo tiempo contribuir con algo de flexibilidad al material en general.

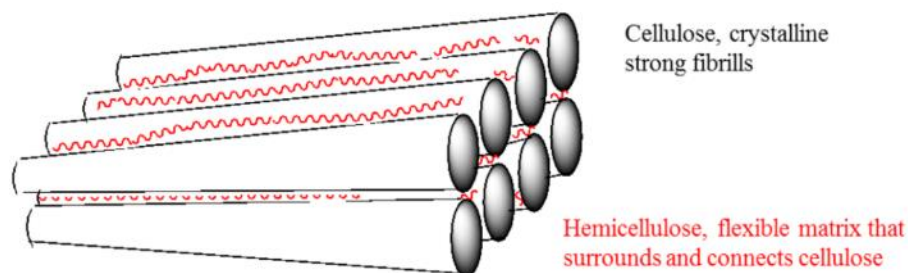


Figura 2. Representación sugerida de la hemicelulosa en la pared celular de una planta vista como un material compuesto. Adaptado de Montero et al., 2012.

En contraste con la celulosa que es cristalina, fuerte y resistente a la hidrólisis, la hemicelulosa tiene una estructura amorfa aleatoria con poca resistencia y se hidroliza fácilmente con ácido o base diluida, lo que permite ser extraída de la biomasa con relativa facilidad (Jingjing, 2011).

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

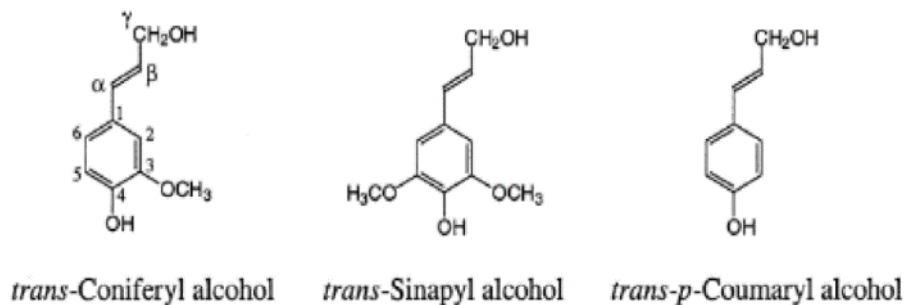


Figura 3. Estructuras Químicas de los monolignoles. Adaptado de Jingjing, 2011.

En general, las ligninas son copolímeros que se derivan principalmente de tres unidades fenilpropano-monoméricas (monolignoles) básicas: alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, cuyas estructuras se muestran en la Figura 3 (Gellerstedt & Henrinksson, 2008).

La clasificación de la lignina se hace tradicionalmente de acuerdo con los monolignoles presentes en el polímero. La lignina guaiacyl (G) es típica de las especies de madera blanda y está formada en su mayor parte por precursores de alcohol *trans*-coniferílico, siendo el resto principalmente alcohol *trans*-*p*-cumárico que contiene unidades *p*-hidroxifenilo (H). En contraste,

generalmente las ligninas de guacyl-syringyl (GS) encontradas en especies de madera dura, están compuestas principalmente por unidades de alcohol trans-coniferílico y de tipo alcohol trans-sinapílico en proporciones variables. Las ligninas de gramíneas también se clasifican como ligninas guacyl-syringyl, aunque contienen algunas unidades estructurales derivadas del alcohol trans-p-cumárico y algunos residuos de ácido aromático. (Glennie y McCarthy, 1962).

2.2. Distribución de la lignina en la pared celular

La pared celular consta de varias capas que se representan en la figura 4. Las capas de la pared celular de exterior a interior son las siguientes: la lámina media (M), la pared primaria, la pared secundaria (dividida en las capas S1, S2 y S3) y la región interna hueca llamada lumen. Las capas de la pared secundaria difieren según el espesor de la capa de pared celular y el ángulo de microfibril. (Holtman, 2003).

La lignina se encuentra principalmente en la lámina media y la pared secundaria. En la lámina media el contenido de lignina es alto, pero, debido a que la capa es delgada, sólo una pequeña fracción de la lignina total se encuentra en esta capa (Jingjing, 2011). En la madera dura, la concentración de lignina en la lámina media es menor que en la madera blanda y la mayoría de la lignina está contenida en la pared secundaria aunque la concentración relativa de lignina es baja. (Holtman 2003).

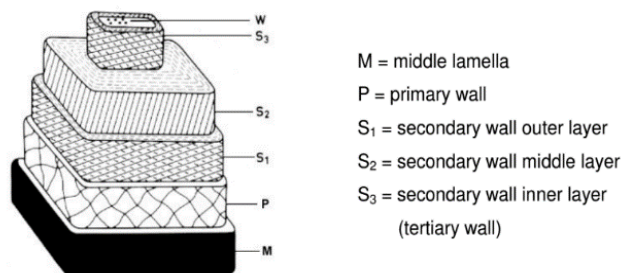


Figura 4. Estructura de la pared celular de la madera. Adaptado de Holtman, 2003.

2.3. Métodos de extracción de lignina

La lignina puede ser extraída del material lignocelulósico mediante una variedad de métodos que implican diferentes procesos mecánicos y/o químicos. Estos métodos se pueden agrupar en dos vías principales. El primer grupo incluye métodos en los que se libera la celulosa y hemicelulosa mediante solubilización, dejando la lignina como residuo insoluble; mientras que el segundo grupo incluye métodos que implican la disolución de la lignina, dejando como residuos insolubles la celulosa y la hemicelulosa, seguido de la recuperación de lignina a partir de la fase líquida (Domine y Chávez, 2013). En la tabla 1 se describen algunos de los principales métodos comúnmente empleados para la extracción de la lignina.

Tabla 1

Descripción de los principales métodos de extracción de lignina.

Método de Extracción	Descripción
Lignina de madera molida	Consiste en triturar la madera con un molino de bolas vibratorio durante 48 horas bajo una atmósfera de nitrógeno y en presencia de un disolvente orgánico como el dioxano. (Obst & Kirk, 2003).
Lignina tipo kraft	La materia prima se somete a una digestión con una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio aproximadamente a 170°C (Vishtal & Kraslawski, 2001).
Lignina Brauns	La harina de madera fresca es extraída con agua fría, luego con éter durante 48 horas y finalmente con etanol a temperatura ambiente durante 8 a 10 días. Posteriormente la disolución de lignina en etanol se purifica por precipitación con disolvente hasta que el contenido de metoxilo es constante. (Jingjing, 2011).
Lignina tipo sulfito	La madera se coloca a digestión a 140-170 °C con una solución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio y calcio; el pH de la solución depende del tipo, solubilidad y características de disociación de la sal utilizada (Domine y Chávez, 2013).

Tabla 1
continuación

Método de Extracción	Descripción
Lignina tipo sulfito	La madera se coloca a digestión a 140-170 °C con una solución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio y calcio; el pH de la solución depende del tipo, solubilidad y características de disociación de la sal utilizada (Domine y Chávez, 2013).
Lignina tipo soda	La materia prima fibrosa se digiere con una solución acuosa de hidróxido de sodio a una temperatura de 160 °C (Vishtal & Kraslawski, 2001).
Otros	Eliminación de lignina de madera con 4.2 g de clorito de sodio, 1.5 g de ácido acético y 69.5 g de agua a 70 °C (Daud y Shanks, 2014).
Otros	Deslignificación de madera utilizando 1% en peso de clorito de sodio en solución tampón de acetato (pH 4,6) a 80°C (Berglund et al., 2016).
Otros	Deslignificación de madera disolviendo hidróxido de sodio (NaOH) al 2.5 M y sulfito de sodio (Na ₂ SO ₃) al 0.4 M en agua desionizada y blanqueo de la madera con una solución de peróxido de hidrógeno al 2,5 M (Hu et al., 2016a).

2.4. Métodos analíticos para determinar la cantidad de lignina

Existen varios métodos estándar para la determinación total de lignina en muestras de madera y pulpa, los cuales se dividen en dos: métodos directos y métodos indirectos. Los métodos directos incluyen la medición de lignina insoluble en un ácido, mientras que los métodos indirectos incluyen métodos espectrofotométricos (Jingjing, 2011).

El método directo más utilizado para determinar la cantidad de lignina es el método que se denomina Klason el cual se basa en hidrolizar y solubilizar la celulosa y hemicelulosa de las

muestras de madera y pulpa con ácido sulfúrico al 72%, para posteriormente con ácido sulfuroso al 3% realizar una última hidrólisis y lavar la lignina insoluble en el ácido (Jingjing, 2011).

Los métodos indirectos más utilizados son la espectroscopia UV y la espectroscopia infrarroja. La espectroscopia UV se utiliza para el análisis cuantitativo y no se utiliza para la identificación de compuestos, porque muchos compuestos absorben a las mismas longitudes de onda. Debido a que la molécula de lignina no contiene gran parte de unidades alifáticas insaturadas además de su estructura aromática, se concluye que hay dos bandas características en el espectro de lignina a 200-230 y 260-280 nm, siendo la longitud de onda de 205 nm la mejor opción debido a los productos de degradación ácidos comunes de los carbohidratos que tienen máximos de absorbancia cerca de 280 nm (Jahan & Mun, 2007). La espectroscopia infrarroja es una técnica versátil y rápida que nos permite identificar y determinar el contenido de la lignina, además de proporcionarnos información sobre los grupos metoxilo, carbonilo e hidroxilo (Jingjing, 2011).

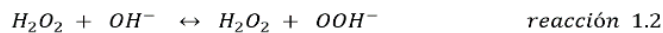
2.5. Blanqueo de madera deslignificada

Es común que la madera presente niveles bajos de blancura después de retirarle la lignina, lo que puede limitar sus aplicaciones como material avanzado en la electrónica, la energía y la construcción. Para lograr una mayor blancura de la madera se usan procesos no deslignificantes tales como:

2.5.1. Blanqueo convencional. El blanqueo convencional consiste en adicionar cloro elemental para oxidar la lignina sin disolverla, seguido por una extracción alcalina que consiste en la remoción de las cloro ligninas formadas en la primera etapa, mediante soluciones diluidas de hidróxido de sodio (NaOH). Finalmente se usan agentes oxidantes como los hipocloritos de calcio

o sodio, los cuales son los verdaderos blanqueadores, puesto que se agregan a fin de eliminar la lignina residual. (García et al., 2004).

2.5.2. Blanqueo con peróxido de hidrógeno. El efecto de blanqueo del peróxido de hidrógeno ha sido atribuido a la acción oxidativa del ión perhidroxilo que reacciona con los grupos cromóforos (grupos carbonilo conjugados) para producir aldehídos y ácidos carboxílicos incoloros (García et al., 2004). La producción del ion perhidroxilo se da gracias a que el peróxido de hidrógeno en medio alcalino, medio en el que se desarrollan la deslignificación de la madera sigue la reacción 1.1 y 1.2. Pero en condiciones de elevada alcalinidad, el peróxido de hidrógeno se puede descomponer según la reacción (1.3), por lo que las condiciones óptimas de actuación del peróxido de hidrógeno, como agente de blanqueo, se basan en promover la reacción 1.1 y 1.2, limitando la reacción 1.3 (García et al., 2004).



2.6. Fabricación de madera transparente

La eliminación del componente de lignina de la madera que adsorbe fuertemente la luz, no garantiza la transparencia de ésta ya que la luz sufre una dispersión en la interfase entre la pared celular y el aire en el lumen y entre las nanofibras de celulosa y el aire en la pared celular (Berglund et al., 2016). Pues según la ley de Snell, la luz se difracta a medida que se transmite a través de una interfaz y cuanto mayor sea la diferencia en los índices de refracción entre los dos medios, mayor será el ángulo de difracción (Toomre y Manstein, 2001). Es por esto que cuando la luz se transmite a través de la madera deslignificada y blanqueada, sólo una pequeña fracción de luz

mantiene su dirección original debido a la gran porosidad de la madera (escala de 10 μm) y la diferencia entre los índices de refracción del aire (índice de refracción del aire 1.0 (Fink, 1992)) y la pared celular de la madera (índice de refracción de pared celular de la madera $\approx 1,53$ basado en celulosa y hemicelulosa (Fink, 1992)). Por tal motivo los investigadores han buscado la manera de regular y ajustar el índice de refracción de la madera blanqueada, además de suprimir la porosidad a nanoescala mediante la eliminación del aire presente en los lumen y la pared celular. Dichos ajustes se ha realizado utilizando infiltraciones al vacío de polímeros con un índice de refracción cercano al de la hemicelulosa y celulosa para regular la interfaz óptica y disminuir la dispersión de la luz de modo tal que se pueda obtener una transmisión de luz casi completa y transparencia óptica (Berglund et al., 2016).

La búsqueda de procesos óptimos que permitan disminuir la dispersión de la luz en la madera deslignificada y blanqueada han permitido realizar estudios en los que se ha podido encontrar diferentes procedimientos con las que han logrado extraer la lignina de la madera y reemplazarla por polímeros sintéticos sin que se sufra un colapso en la estructura. Estas técnicas comprenden métodos como: la infiltración de madera deslignificada con una solución de metacrilato de metilo que es prepolimerizado con 2- metilpropionitrilo a 75 °C durante 15 minutos. posteriormente es enfriado a temperatura ambiente e infiltrado a la madera mediante tres ciclos de vacío de 30 minutos para ser calentada durante cuatro horas en un horno a 70 ° C con el fin de terminar el proceso de polimerización (Berglund et al., 2016). La infiltración de madera deslignificada con polivinilpirrolidona la cual se disuelve con etanol completamente para sumergir la madera en la solución y así poder aplicarle un vacío de 200 pascales durante 10 minutos con el fin de infiltrar la solución en la madera para después ser calentada durante cuatro horas en un horno a 60 ° C con el fin de terminar el proceso de polimerización (Hu et al., 2016a).

Los métodos de infiltración de madera deslignificada y blanqueada descritos anteriormente han generado muy buenos resultados pues se obtuvo madera con una alta transmitancia óptica y una alta opacidad, características que la convierten en un material atractivo para aplicaciones en el sector de la construcción y de células solares.

El gran potencial que tiene la madera transparente sumado a los buenos resultados obtenidos por otros investigadores a llamado nuestra atención y mediante este trabajo de investigación se quiere mostrar las condiciones de los procesos de deslignificación, blanqueo e infiltración de silicato de sodio que nos permitan obtener madera transparente de una manera sencilla y rápida sin la necesidad de utilizar catalizadores y altas temperaturas para endurecer el polímero gracias a que el silicato de sodio tiene la propiedad de solidificarse a temperatura ambiente, lo que representa una gran ventaja sobre los procesos de infiltración descritos anteriormente pues solo se requiere sumergir la muestra de madera en la solución de silicato, aplicar los ciclos de vacío y dejar secar las muestras, mientras que en los otros procesos la metodología es más complicada pues se requiere buscar una temperatura y una relación polímero/catalizador que no afecte la madera y que solidifique el polímero o de lo contrario los resultados no serán los deseados.

3. Metodología experimental

Durante el desarrollo de la presente investigación se siguió una serie de etapas de acuerdo al planteamiento metodológico mostrado en la figura 5.

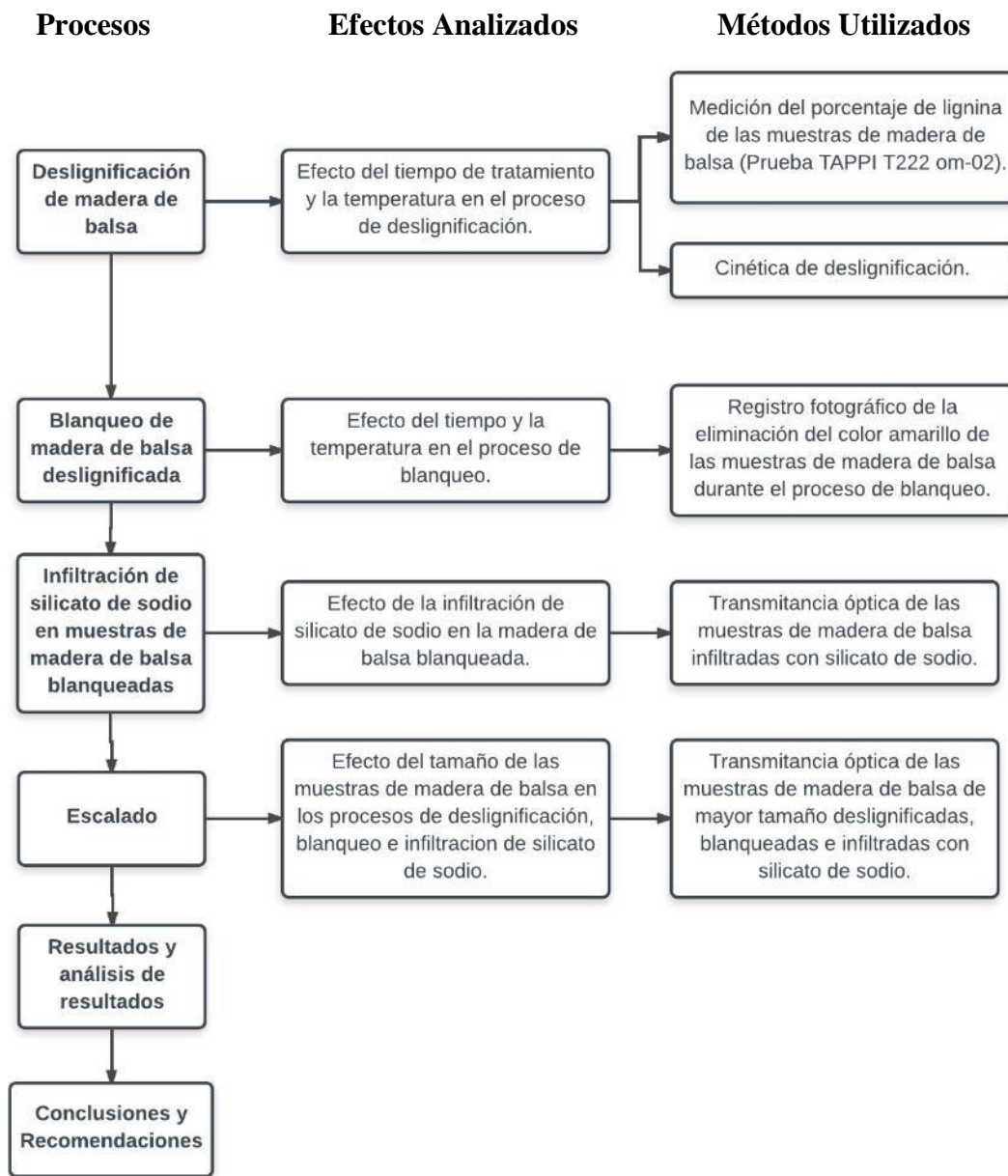


Figura 5. Metodología experimental.

3.1. Descripción de la metodología experimental

3.1.1. Reactivos. Los productos químicos utilizados en la eliminación del contenido de lignina de la madera de balsa fueron hidróxido de sodio (> 98% sigma-aldrich), sulfito de sodio (> 98% chemí) y solución al 30% de peróxido de hidrógeno (Chemí). El polímero utilizado para la

infiltración fue silicato de sodio extra puro (EDM Millipore Corporation) y los disolventes usados fueron el 2-propanol (EDM Millipore Corporation) y agua destilada (laboratorio de ingeniería química).

3.1.2. Deslignificación de madera de balsa. La deslignificación de la madera de balsa se inició con la preparación de las muestras que se obtuvieron de un cubo de madera de balsa (*Ochroma pyramidale*) de 50 mm × 50 mm × 50 mm con un contenido de humedad del 12% proveniente de la empresa Balco Ltda balsa de Colombia. El cubo se redujo a paralelepípedos de dimensiones de 25 mm × 25 mm y un espesor de 4 mm mediante el corte perpendicular a la dirección de crecimiento de los árboles con una sierra caladora de brazo marca Bauker, modelo SS406. Terminado el proceso de corte de las muestras se procedió a realizar un lijado suave a mano utilizando papel lija número 280 con el objetivo de quitarle las imperfecciones del corte, para posteriormente pesar cada una en una balanza digital marca precisa, modelo XB320M.

Una vez cortadas, lijadas y pesadas las muestras se procedió a escoger tres temperaturas (371 K, 363 K y 343 K), en cada temperatura se tomaron cinco muestras con pesos similares y cuatro tiempos de deslignificación (una hora, tres horas, seis horas y nueve horas), de tal manera que manteniendo constante el peso y el grosor de las muestras de madera de balsa y la concentración de la solución de eliminación de lignina se pueda analizar el efecto del tiempo y la temperatura en el proceso de deslignificación y en la transparencia de las muestras.

Definidas las variables del proceso se procedió a preparar la solución de deslignificación como lo sugiere Hu et al (2016a) “se disuelve hidróxido de sodio (NaOH) al 2.5 M y sulfito de sodio (Na₂SO₃) al 0.4 M en agua desionizada” (p.337) (ver Anexo A). Posteriormente se colocaron cuatro de las cinco muestras (la quinta muestra no se le aplica ningún tratamiento y queda como

referencia) etiquetadas por temperatura en un vaso de precipitado de 900 ml con 200 ml de la solución de deslignificación (ver Anexo E); El vaso se colocó en una plancha de calentamiento marca C-MAG HS 7D-IKA que cuenta con un sistema de control de temperatura de la solución al cual previamente se le había suministrado el set point que corresponde a cada una de las tres temperaturas seleccionadas. Luego de colocar el vaso de precipitado en la plancha se introdujo el termómetro electrónico de contacto ETS-D5 y a medida que se evaporaba el agua de la solución esta era agregada cada 10 minutos para mantener la concentración de la solución constante durante el tiempo que duro el proceso. Cuando se cumplían los tiempos de deslignificación escogidos se retiraban las muestras (una muestra por cada tiempo) del vaso de precipitado para lavarlas con abundante agua desionizada. Después del lavado las muestras eran secadas en un horno a (103 °C) durante 3 horas y seguidamente eran molidas en un molino tipo Wiley (TE-650) marca Tecnal y tamizadas en mallas No. 40 (0,425 mm) y 60 (0,250 mm) para tomar el material retenido en esta última y aplicarle la norma de determinación de lignina de la Technical Association of the Pulp and Paper Industry T 222 om-02. Esta norma consiste en colocar 1 g de harina de madera (secada al horno) en un vaso de precipitado de 100 ml al que se le añaden 15 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 72% en peso, agitándose constantemente a medida que se agrega el ácido. La mezcla se deja en un baño de agua a 20 °C durante 2 h, agitándose cada 15 min. Seguidamente la solución se transfiere a un matraz Erlenmeyer de 1 L, para diluirla con 560 ml de agua destilada para obtener una concentración de H₂SO₄ al 3% en peso y después ser calentada a reflujo durante 4 horas. La solución se filtra en un crisol Gooch de porosidad media previamente tarado y se lava con 100 ml de agua destilada caliente, para después secar en un horno a 105 °C los materiales insolubles retenidos en el crisol gooch, hasta alcanzar un peso constante. El contenido de lignina se determinó como la relación del peso de materiales insolubles y del peso de madera seca, expresada en por

ciento (ver Anexo C). Lo anteriormente mencionado se realizó con cada una de las muestras de las tres temperaturas seleccionadas.

Una vez es calculado el contenido de lignina de cada una de las muestras a diferentes temperaturas y tiempos de deslignificación y con el fin de encontrar una cinética de eliminación de lignina para la madera de balsa se procedió a graficar el contenido de lignina vs el tiempo de deslignificación para cada temperatura, de modo que nos permitiera observar el comportamiento del proceso y analizar si se ajustaba a una cinética de primer orden o de orden superior. Para encontrar el orden de la cinética de deslignificación y la constante cinética, se procedió a graficar el logaritmo natural del contenido de lignina vs el tiempo de deslignificación para cada temperatura, teniendo en cuenta que el contenido de lignina cuando el tiempo $t \rightarrow \infty$ tiende a un valor constante diferente de cero, por lo que la fórmula que se utilizó fue $\ln \left(\frac{\%C_{L,\infty} - \%C_{L,t}}{\%C_{L,\infty} - \%C_{L,0}} \right)$ donde $\%C_{L,\infty}$ es el contenido de lignina en el infinito, $\%C_{L,t}$ es el contenido de lignina en el tiempo t , y $\%C_{L,0}$ es el contenido de lignina en el tiempo cero. El contenido de lignina en el infinito ($\%C_{L,\infty}$) se encontró por prueba y error asignándole diferentes valores a $\%C_{L,\infty}$ cercanos al valor de contenido de lignina obtenido experimentalmente para el tiempo de nueve horas, que permitiera calcular el logaritmo natural del contenido de lignina de cada uno de los datos obtenidos experimentalmente para realizar el ajuste de éstos a una línea recta mediante regresión de mínimos cuadrados con el objetivo de calcular una pendiente equivalente a la constante cinética que al reemplazarla en el modelo cinético, arrojará como resultado valores de contenido de lignina similares a los obtenidos experimentalmente. Conocidas las constantes cinéticas (k) a diferentes temperaturas se procedió a graficar el logaritmo natural de la constante cinética ($\ln(k)$) vs el inverso de la Temperatura absoluta ($1/T$) con el fin de encontrar la energía de activación y el factor

preexponencial mediante el ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius. Una vez obtenido el orden de la cinética de deslignificación, la energía de activación, el factor preexponencial y el contenido de lignina en el infinito se procedió a dejar en el contenido de lignina en función del tiempo para calcular los valores y compararlos con los valores experimentales y así analizar la efectividad del modelo cinético encontrado. (El procedimiento matemático para encontrar el modelo cinético de deslignificación se encuentra en el Apéndice B).

3.1.3. Blanqueo de madera de balsa deslignificada. Una vez conocido la temperatura y tiempo (371 K y seis horas) en la que se logra retirar la mayor cantidad de lignina de las muestras de madera de balsa se procede hacer el proceso de deslignificación a estas condiciones para posteriormente someter las muestras a un proceso de blanqueo utilizando una solución de peróxido de hidrógeno al 3.5 M (Hu et al 2016a). La solución de blanqueo se preparó mediante la disolución de una solución concentrada de H_2O_2 al 30% con agua destilada (ver Anexo A) y se renovó cada 45 minutos durante las cuatro horas que duró el proceso. Cuando estuvo preparada la solución de blanqueo se procedió analizar el efecto que tiene la temperatura y el tiempo en la eliminación del color amarillo de las muestras sometidas a este proceso, seleccionando tres temperaturas (371 K, 363 K y 343 K), cuatro tiempos de blanqueo (una hora, dos horas, tres horas y cuatro horas) y cinco muestras de madera de balsa deslignificadas por cada temperatura escogida, cuatro de las cuales se sumergen en un vaso de precipitado de 900 ml con 100 ml de solución de H_2O_2 al 3.5 M y la muestra número cinco se deja como referencia. Luego de colocar las muestras y el termómetro electrónico de contacto ETS-D5 en el vaso de precipitado éste se coloca en una parrilla de calentamiento marca C-MAG HS 7D-IKA (ver Anexo E) que cuenta con un sistema de control de temperatura de la solución al cual previamente se le había suministrado el set point que corresponde a cada una de las tres temperaturas seleccionadas. Debido a la evaporación del agua

durante el proceso se hizo necesario agregar cada 10 minutos agua desionizada caliente para mantener la concentración constante de la solución y una vez cumplidos los tiempos de blanqueo asignados, cada muestra (una muestra por cada tiempo) era retirada del vaso de precipitado para ser lavada con abundante agua desionizada caliente y tomarle una fotografía para comparar el color que esta poseía con el de las demás muestras. Lo escrito anteriormente se realizó con cada una de las tres temperaturas escogidas.

3.1.4. Infiltración de silicato de sodio a la madera de balsa blanqueada. Conocidas las condiciones de temperatura y tiempo en las que se presentó mayor eliminación de lignina en la deslignificación (371 K y Seis horas) y en el blanqueo (371 K y tres horas), se procedió a realizar el proceso de deslignificación y blanqueo de siete muestras de madera de balsa a esas condiciones para posteriormente conservarlas en alcohol isopropílico con el fin de evitar los efectos del secado. El proceso de infiltración de silicato de sodio a la madera de balsa blanqueada se inició con el lavado de las muestras con agua desionizada para eliminar el alcohol isopropílico que contenían y así evitar la polimerización del silicato de sodio. Una vez las muestras estuvieron libres de alcohol se colocaron en cajas petri las cuales fueron llenadas con silicato de sodio en un volumen aproximado de tres veces el grosor de la muestra y se colocaron dentro de un desecador de vidrio de 200 mm Marca Pobel, modelo 929221 que estaba conectado a una bomba de vacío (ver Anexo E). Posteriormente la bomba de vacío marca KNF Labs N-840 que tenía un vacuometro marca Richmeters con un rango de medición de 0 a -30 inHg, se encendió para someter las muestras a una presión de vacío de 27 inHg (presión máxima que genera la bomba) durante tres ciclos de 30 minutos y un ciclo de 48 horas. Finalizado el proceso de vacío se procedió a sacar las muestras del desecador para colocarlas en unas tapas plásticas que contenían silicato de sodio donde se dejaron veinticuatro horas a temperatura ambiente (ver Anexo F). Pasadas las veinticuatro horas las

muestras se sacaron de las tapas plásticas y se colocaron en medio de dos portamuestras de vidrio donde se dejaron a temperatura ambiente durante dos días para luego retirar los portamuestras y así obtener la madera de balsa con una transparencia que se calculó mediante la medición de la transmitancia de las muestras en longitudes de onda entre 400 y 800 nm utilizando un espectrofotómetro UV-vis (T-4100, Hitachi High-Tech. Corp.) con una esfera de integración de 60mm de diámetro.

3.1.5. Escalado. Con el fin de mostrar la factibilidad de trabajar con muestras de madera de balsa más grandes y los efectos que esto podría producir se decidió realizar el proceso de deslignificación, blanqueo e infiltración de silicato de sodio en cuatro muestras de madera de balsa en forma de paralelepípedo con unas dimensiones de 50 mm × 50 mm y un espesor de 4 mm a iguales condiciones con las que se trabajó en las muestras más pequeñas. El proceso de eliminación de lignina se realizó utilizando 300 ml de solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 2.5 M y sulfito de sodio (Na₂SO₃) al 0.4 M. Dicha solución se preparó en un vaso de precipitado de 900 ml en el cual se sumergieron las muestras de madera de balsa para someterla durante 6 horas (tiempo durante el cual se agregó agua desionizada cada 10 minutos para mantener la concentración de la solución) a una temperatura de 371 K en una plancha de calentamiento. Pasadas las 6 horas las muestras fueron retiradas del vaso de precipitado y se lavaron tres veces con agua desionizada caliente. Posteriormente se procedió a colocar las muestras en otro vaso de precipitado de 900 ml que contenía 200 ml de solución de peróxido de hidrógeno al 3.5 M para colocarla en una plancha de calentamiento durante tres horas a una temperatura de 371 K agregando agua desionizada caliente cada 10 minutos para mantener la concentración de la solución. Terminado el proceso de blanqueo las muestras fueron sometidas al proceso de infiltración de silicato de sodio el cual se describe en el numeral 2.1.4 de este proyecto de investigación.

4. Resultados y análisis de resultados

Es importante destacar que para llegar a los resultados presentados a continuación se tuvieron que superar diversos obstáculos debido a los inconvenientes presentados a la hora de realizar los procesos de deslignificación, blanqueo e infiltración de silicato de sodio, pues los artículos encontrados en la literatura sobre estos procesos omiten detalles tales como la forma de cortar la madera, si hay que renovar las soluciones utilizadas o no, como realizar el secado de las muestras infiltradas con el polímero y la variabilidad que se presenta en las muestras de madera debido a defectos y la variación del contenido de lignina. Detalles que sumados a la utilización de un nuevo tipo de polímero, generan dificultades a la hora de realizar las pruebas pues los resultados obtenidos no se asemejan a los publicados por otros autores. Dichos inconvenientes y la forma en que se superaron se encuentran ilustrados en los Anexos G e H.

4.1. Efecto del tiempo de tratamiento y la temperatura en el proceso de deslignificación

El efecto del tiempo de tratamiento y la temperatura en el proceso de deslignificación se analizó mediante un estudio cinético del contenido de lignina de las muestras de madera de balsa deslignificadas cuyos resultados se presentan en la figura 6. En esta figura podemos observar que a medida que el tiempo de tratamiento aumenta, el contenido de lignina de las muestras de madera de balsa disminuye hasta aproximadamente las 6 horas donde se estabiliza en diferentes concentraciones para cada una de las temperaturas. Dicho comportamiento se presenta por que en las primeras horas la solución de deslignificación disuelve y extrae la lignina que se encuentra en la parte más externa de la madera de balsa, pero a medida que pasa el tiempo la lignina que disuelve

la solución de deslignificación se encuentra en una parte más interna de la pared celular de la madera por lo que se le hace más difícil extraerla.

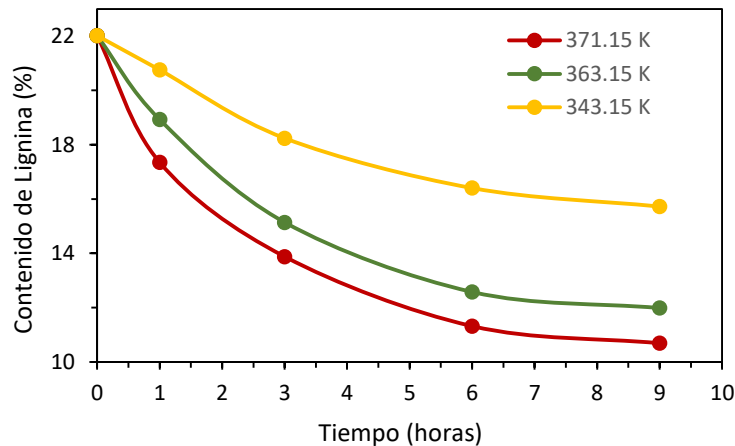


Figura 6. Estudio cinético del contenido de lignina de muestras de madera de balsa de 25 x 25 mm y 4mm de espesor deslignificadas.

En la figura 6 también se puede observar que al realizar el proceso de deslignificación a una mayor temperatura, la extracción de lignina aumenta y el contenido de lignina residual en las muestras disminuye, debido a que el proceso de extracción es un proceso de disolución que al realizarlo a mayor temperatura el agente extractante logra penetrar más y extraer mayor cantidad de lignina.

Los resultados anteriores se ajustaron a una cinética de primer orden linealizada con el fin de estimar el contenido de lignina en un tiempo t . La linealización de la cinética de primer orden se hizo teniendo en cuenta que cuando el tiempo $t \rightarrow \infty$ el contenido de lignina tiende a un valor constante ($\%C_{L,\infty}$) diferente de cero (ver Anexo B). El modelo cinético obtenido en la linealización se presenta en la figura 7.

$$\ln \left[\frac{(\%C_{L,\infty} - \%C_{L,t})}{(\%C_{L,\infty} - \%C_{L,0})} \right] = -k \cdot t$$

$$\%C_{L,t} = [(\%C_{L,0} - \%C_{L,\infty}) \times e^{-kt}] + \%C_{L,\infty} \quad \text{donde} \quad k = A \times e^{Ea/RT}$$

Figura 7. Modelo cinético del contenido de lignina de madera de balsa deslignificada en forma logarítmica y en función del tiempo t .

Donde $\%C_{L,t}$ es el contenido de lignina en un tiempo t en $\left(\frac{g \text{ materiales insolubles}}{g \text{ madera seca}} \right)$

$\%C_{L,0}$ es el contenido de lignina en el tiempo $t=0$

$\%C_{L,\infty}$ es el contenido de lignina cuando el tiempo tiende a infinito.

Para temperaturas entre 371 y 367 K el $\%C_{L,\infty} = 10.5$

Para temperaturas entre 366 y 358 K el $\%C_{L,\infty} = 11.7$

Para temperaturas entre 348 y 343 K el $\%C_{L,\infty} = 15.23$

k es la constante cinética [h^{-1}]

Ea es la energía de activación [$J \cdot mol^{-1}$]

R es la constante de los gases $8.314 [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$

T es la temperatura [K]

t es el tiempo [h]

A es el factor preexponencial [h^{-1}]

En la figura 8 se observan los resultados del ajuste por el método de mínimos cuadrados en Excel de los datos experimentales del contenido de lignina al modelo cinético que se presenta en forma logarítmica en la figura 7.

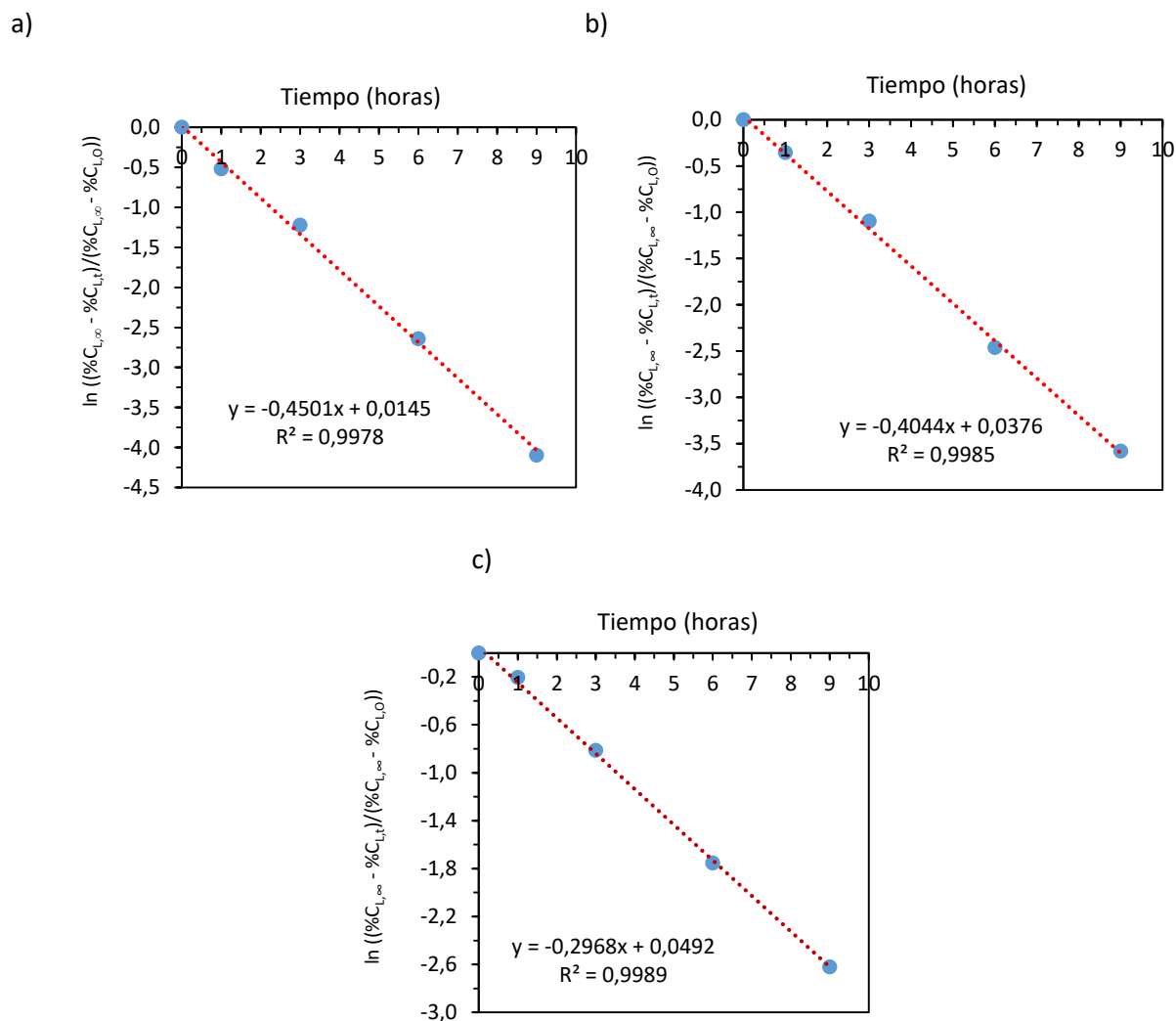


Figura 8. Linealización cinética de primer orden de contenido de lignina de madera de balsa deslignificada a a) 371 K, b) 363 K, c) 343 K.

En la figura 8 podemos observar que al realizar el ajuste de los datos experimentales de contenido de lignina obtenidos en la figura 7 a una línea recta, se obtienen coeficientes de determinación (R^2) de 0.9978 para 371 K (figura 8a), 0.9985 para 363 K (figura 8b) y 0.9989

para 343 K (figura 8c), lo que nos indica que estos datos experimentales se ajustan bien a una cinética de primer orden y no a una cinética de segundo orden como se ve en el anexo I donde al realizar la linealización de la ecuación de una cinética de segundo orden se obtienen coeficientes de determinación menores a los obtenidos para la cinética de primer orden.

Como resultado del ajuste de los datos experimentales del contenido de lignina presentado en la figura 8 se obtienen las constantes cinéticas que se muestran en la tabla 2, las cuales presentan el mismo comportamiento observado por (Sebatier et al.1993) y (Granda y Benigno 2004), donde al incrementar la temperatura las constantes aumentan.

Tabla 2

Constantes cinéticas a diferentes temperaturas de una cinética de primer orden para el contenido de lignina

Temperatura [K]	Constatae cinética k (h ⁻¹)
371	-0.4501
363	-0.4044
343	-0.2968

Al realizar el ajuste de las constantes cinéticas obtenidas anteriormente a la ecuación de Arrhenius linealizada mediante el método de mínimos cuadrados en Excel (ver anexo B) se obtiene la figura 9, donde podemos observar un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9998 que nos indica que las constantes cinéticas se ajustan bien a la ecuación de Arrhenius y podemos obtener el factor preexponencial y la energía de activación presentadas en la tabla 3.

Tabla 3

Factor preexponencial (A) y Energía de activación (Ea) del proceso de deslignificación de madera de balsa

A[h ⁻¹]	Ea [kJ/mol]
75.65	15.80

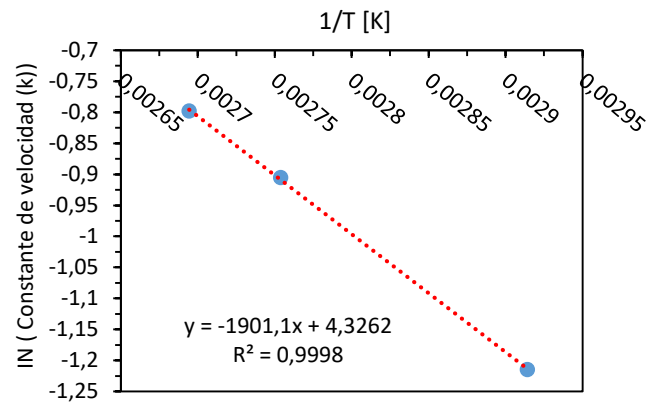
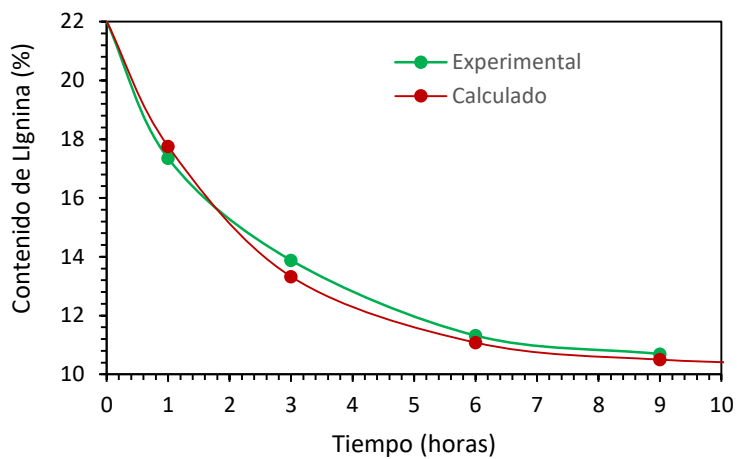


Figura 9. Linealización ecuación de Arrhenius

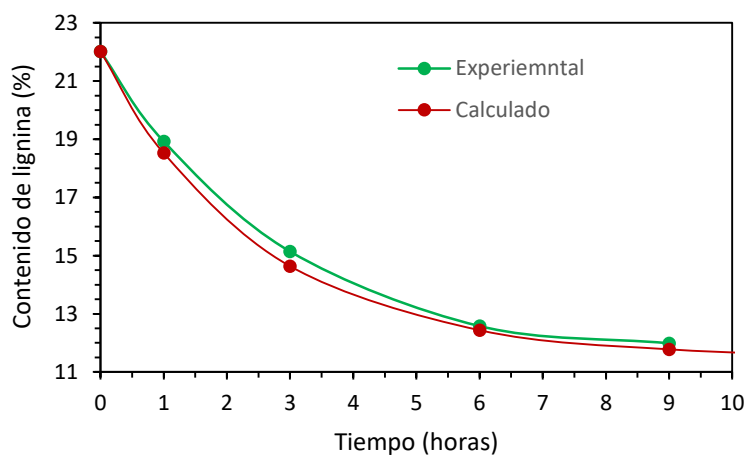
La energía de activación de 15.80 kJ/mol obtenida en esta investigación es mayor que la energía de activación reportada por (Sebatier et al., 1993) que al estudiar el proceso de deslignificación alcalina de bagazo de caña con un contenido de humedad del 60, obtuvo un valor de 6.04 kJ/mol y que la energía de activación reportada por (Granda y Benigno, 2004) que al deslignificar bagazo con un tamaño de partícula malla 40, en presencia de aire a temperaturas entre 23°C y 57°C a una concentración de hidróxido de calcio de 0.5g $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ de biomasa seca durante siete meses obtuvo un valor de 9.07 kJ/mol. Sin embargo, la energía de activación obtenida en esta investigación es menor que la reportada por (Lourenço, Gominho, & Pereira, 2011) que al deslignificar astillas de madera de *Eucalyptus globulus* mediante el proceso kraft encontró que la energía de activación era de 98 kJ/mol. Las diferencias existentes entre las energías de activación reportadas por (Sebatier et al., 1993), (Granda y Benigno 2004), (Lourenco., et al ,2005) y la obtenida en este proyecto se atribuyen a la estructura amorfa del material utilizado.

Al conocer cada una de los parámetros del modelo cinético del contenido de lignina y evaluarlo para las condiciones a las que se obtuvo los datos experimentales del contenido de lignina se obtiene los resultados presentados en la figura 10.

a)



b)



c)

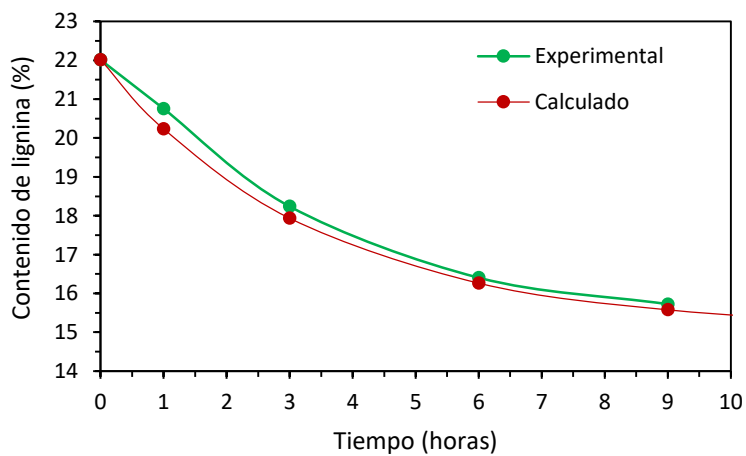


Figura 10. Contenido de lignina experimental vs contenido de lignina calculado con el modelo cinético encontrado de la deslignificación de madera de balsa a a) 371 K, b) 363 K, c) 343 K

En la figura 10 podemos observar que el modelo cinético encontrado para calcular el contenido de lignina de muestras de madera de balsa presenta el mismo comportamiento de los datos de contenido de lignina obtenidos experimentalmente en la figura 6 y estima el contenido de lignina de las muestras de madera de balsa deslignificadas de manera acertada con algunas leves variaciones que generan un margen de error mínimo (ver Anexo D).

El modelo cinético de la figura 7 como todo modelo cinético presenta restricciones de aplicabilidad y en este caso el modelo obtenido solo aplica para calcular el contenido de lignina de muestras de madera de balsa con un grosor inferior a los 6 mm, deslignificadas en una solución de NaOH al 2.5 M y Na₂SO₃ al 0.4 M y en un rango de temperaturas entre 371.15 y 343.15 K.

4.2. Efecto del tiempo de tratamiento y la temperatura en el proceso de blanqueo

En la figura 11 se puede observar que el aumento de la temperatura en el proceso de blanqueo genera que las muestras de madera de balsa deslignificadas logren una mayor eliminación del color amarillo. También se observa que a medida que las muestras se someten durante más tiempo al proceso de blanqueo estas van cambiando de coloración empezando por un color marrón que después de un tiempo cambia a un amarillo quemado hasta alcanzar un color blanco que en el caso de las figuras 11-A3 y 11-A4 es un blanco absoluto en toda la muestra, mientras que en las figuras 11-B3 y 11-B4 las muestras se tornan de un color amarillo claro con algunas líneas amarillas y en el caso de las figuras 11-C3 y 11-C4 las muestras toman un color amarillo claro con algunas líneas marrones que se conservan así se sometan durante más tiempo al proceso de blanqueo. La eliminación del color amarillo se da porque el contenido de lignina de las muestras de madera se reduce hasta dejar una matriz incolora de hemicelulosa y celulosa, debido a que el peróxido de

hidrógeno en medio alcalino produce iones perhidroxilos que al reaccionar con los grupos cromóforos de la lignina producen aldehídos y ácidos carboxílicos incoloros (García et al., 2004).

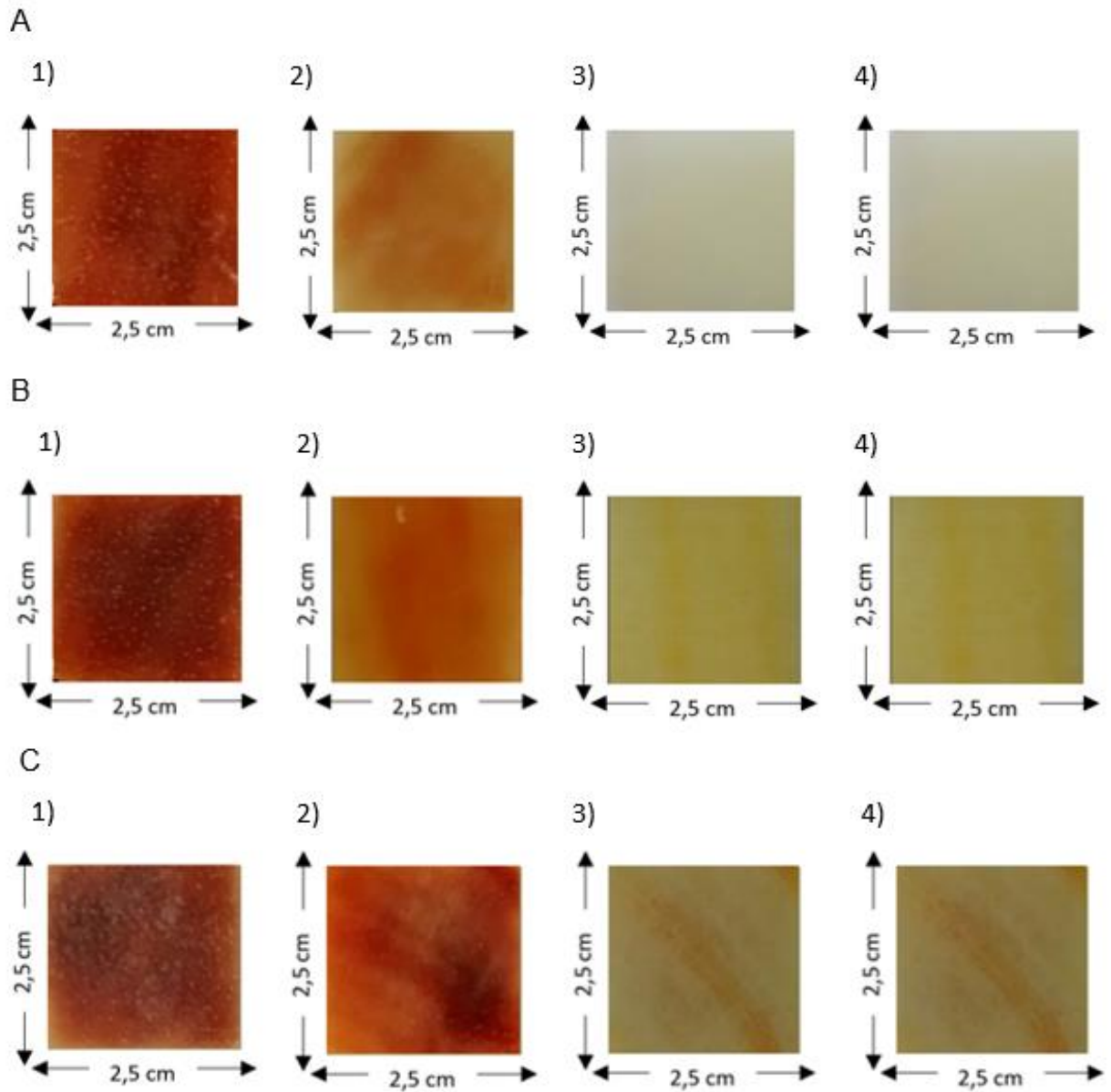


Figura 11. Registro fotográfico del efecto del tiempo y la temperatura en el blanqueo de las muestras de madera de balsa deslignificada a A) 371 K, B) 363 K y C) 343 K durante 1) una hora de blanqueo, 2) dos horas de blanqueo, 3) tres horas de blanqueo y 4) cuatro horas de blanqueo.

De acuerdo a lo observado durante la realización del proceso de blanqueo y a los resultados mostrados en la figura 11 se cree que realizar el proceso de blanqueo a una mayor temperatura se facilita el ingreso del peróxido de hidrógeno a las diferentes capas de la pared celular de la madera logrando eliminar la lignina presente en cada una de ellas, motivo que explica por qué entre las figuras 11-A4, 11-B4 y 11-C4 se presenta variación en los colores de las muestras. Lo anterior permite concluir que las mejores condiciones de temperatura y tiempo en las que se logró eliminar el color amarillo fueron 371 K y tres horas de tratamiento.

4.3. Efecto de la infiltración de silicato de sodio ala madera de balsa blanqueada.

El análisis del efecto que tiene la infiltración de silicato de sodio en la madera de balsa blanqueada se realizó mediante la medición de la transmitancia óptica de las muestras de madera de balsa sin tratamiento, deslignificada, blanqueada e infiltrada con silicato de sodio cuyos resultados se presentan en la figura 12.

Como se puede observar en la figura 12 la transmitancia de la muestra sin tratamiento aumenta al someterla al proceso de deslignificación ya que durante este proceso se logra eliminar cerca del 50% del contenido de lignina de la muestra como se ve en la figura 6. El contenido de lignina restante es retirado de la muestra de madera mediante el proceso de blanqueo (ver figura 11-A3) motivo por el cual en la figura 12 la transmitancia de la muestra blanqueada es mayor que la de la muestra deslignificada, pues una de las principales razones por las que la madera presenta una baja transmitancia es la presencia de lignina que llega a adsorber entre el 80-95% de luz (Berglund et al., 2016).

El proceso de infiltración de silicato de sodio en la madera blanqueada genera que la transmitancia de la muestra infiltrada sea mayor que la transmitancia de la muestra blanqueada

como se ve en la figura 12. La diferencia de transmitancia se debe a que en la madera blanqueada existe una interfaz entre el aire presente en los lumen y la pared celular (celulosa y hemicelulosa) que causa la dispersión de la luz debido a la gran diferencia que existe entre los índices de refracción del aire y la holocelulosa (celulosa y hemicelulosa), mientras que en la madera infiltrada existe una interfaz entre silicato de sodio presente en los lumen y la pared celular que causa una dispersión de la luz, pero en menor cantidad ya que los índices de refracción del silicato de sodio y la holocelulosa (celulosa y hemicelulosa) son muy similares. Los resultados descritos anteriormente concuerdan con los obtenidos por (Hu et al., 2016a) y (Berglund et al., 2016) donde al realizar la infiltración de metacrilato de metilo y polivinilpirrolidona en la madera de balsa blanqueada de 4 mm de grosor obtuvieron una transmitancia similar a la obtenida en este proyecto.

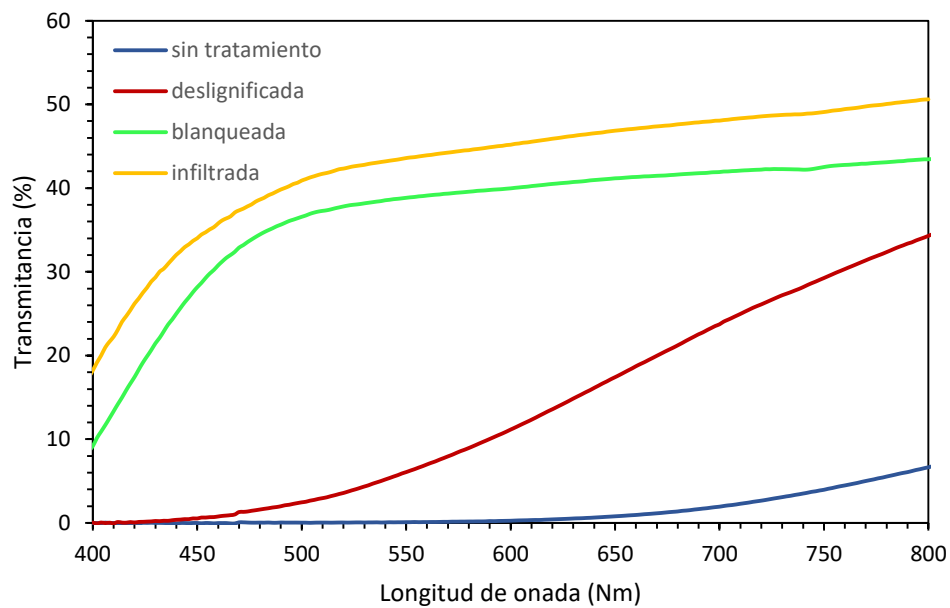


Figura 12. Transmitancia óptica de muestras de madera de balsa después de cada proceso.

Los resultados de las transformaciones que sufren las muestras de madera de balsa después de cada uno de los procesos de deslignificación, blanqueo, e infiltración de silicato de sodio se resumen en la figura 13. En esta imagen se puede observar que el proceso de blanqueo permite a la muestra adquirir una transparencia baja, pues se puede observar lo que está detrás de ella pero con dificultad. La transparencia de la muestra blanqueada es mejorada con el proceso de infiltración de silicato de sodio pues como se observa en la figura 13d, la muestra permite ver de manera clara el número de la superficie sobre la que está puesta.

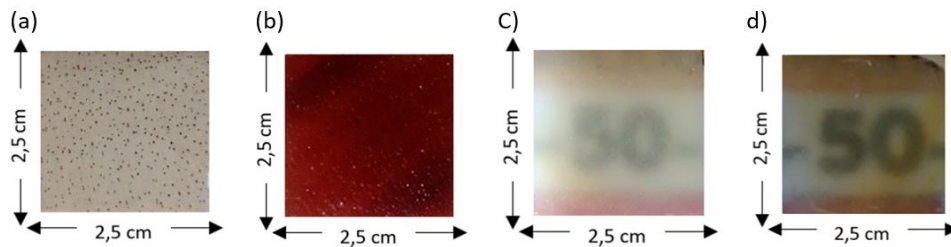


Figura 13. Muestras de madera de balsa a) sin tratamiento, b) deslignificada, c) blanqueada, e d) infiltrada con silicato de sodio.

4.4. Efecto del tamaño de las muestras de madera de balsa en los procesos de deslignificación, blanqueo e infiltración de silicato de sodio

Una manera fácil, económica y ágil de analizar el efecto que tiene el aumento del tamaño de la muestra de madera de balsa en los procesos de deslignificación e infiltración de silicato de sodio es mediante la medición de la transmitancia de la muestra pequeña (p) y la muestra grande (G), lo cual se observa en la figura 14 donde vemos que al cuadruplicar el tamaño de la muestra pequeña manteniendo constante el grosor, se genera una mínima diferencia entre la transmitancia de la muestra grande y la transmitancia de la muestra pequeña en el rango de longitudes de onda de 500 nm a 800 nm al someterlas al proceso de deslignificación e infiltración de silicato de sodio. Los

resultados anteriores sumados a lo observado en la figura 15 donde vemos que no existe diferencia importante entre la muestra blanqueada pequeña y la muestra blanqueada grande, nos permite concluir que el aumento del tamaño de las muestras no causa efectos importantes en los resultados de los procesos de deslignificación, blanqueo e infiltración de silicato de sodio.

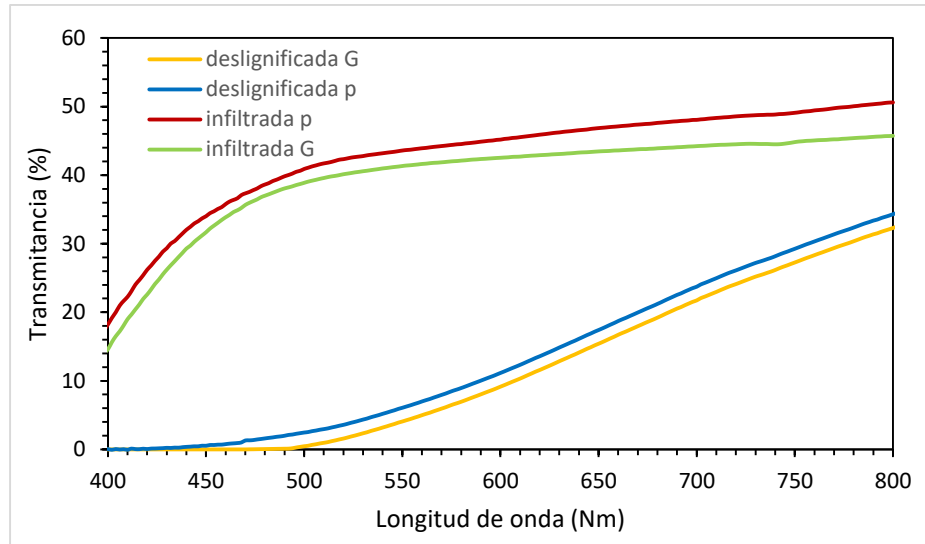


Figura 14. Transmitancia de la muestras de madera de balsa de diferentes tamaños.

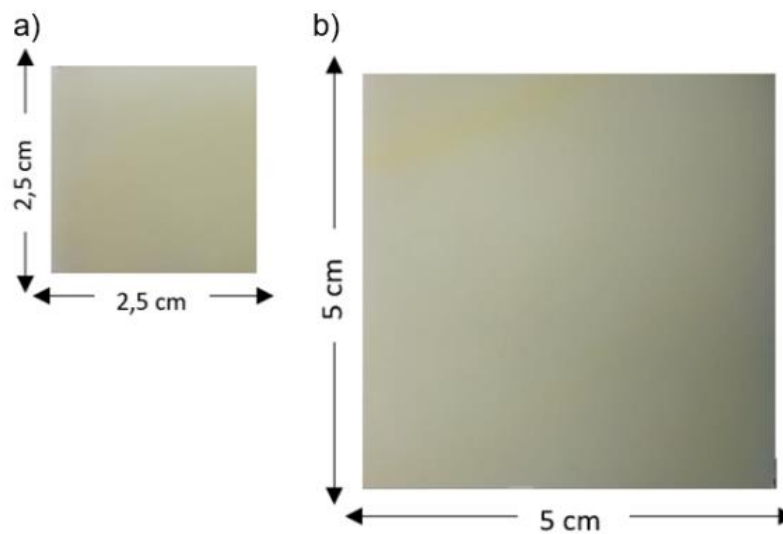


Figura 15. Muestra a) pequeña y b) grande de madera de balsa deslignificada y blanqueada.

5. Conclusiones

- El aumento de la temperatura y del tiempo de tratamiento en el proceso de deslignificación con NaOH y Na₂SO₃, favorece la eliminación del contenido de lignina de las muestras de madera de balsa.
- La eliminación del contenido de lignina de muestras de madera de balsa durante el proceso de deslignificación con NaOH y Na₂SO₃, se ajusta a una cinética de primer orden con un factor preexponencial y energía de activación igual a 75.65 h⁻¹ y 15.80 kJ/mol respectivamente.
- El modelo cinético encontrado, estima de manera acertada el contenido de lignina de muestras de madera de balsa durante el proceso de deslignificación con NaOH y Na₂SO₃ en un rango de temperatura entre 371 K y 343 K.
- El aumento del tiempo de tratamiento y de la temperatura en el proceso de blanqueo con H₂O₂ facilita la eliminación del color amarillo de las muestras de madera de balsa deslignificada y permite que éstas adquieran un color blanco.
- Los procesos de deslignificación, blanqueo e infiltración de silicato de sodio aumentan la transmitancia de las muestras de madera de balsa.

- El aumento del tamaño de las muestras de madera de balsa manteniendo constante el grosor, no causa ningún efecto en los procesos de deslignificación, blanqueo e infiltración de silicato de sodio.

- La realización consecutiva de los procesos de deslignificación durante 6 horas a 371 K, blanqueo durante 3 horas a 371 K e infiltración de silicato de sodio a través de cuatro ciclos de vacío de 27 inHg, permitió obtener muestras de madera de balsa transparentes con una transmitancia del 40%.

6. Recomendaciones

- Realizar estudios de los procesos de deslignificación, blanqueo e infiltración de silicato de sodio en diferentes tipos de madera del trópico.

- Realizar pruebas que involucren la caracterización mecánica de las muestras de madera infiltradas con silicato de sodio.

- Realizar estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) a las muestras de madera después de cada proceso de deslignificación, blanqueo e infiltración de silicato de sodio para observar y caracterizar a escala nanométrica los cambios de la estructura interna de la madera.

- Realizar los procesos de deslignificación y blanqueo a una temperatura mayor a la que se desarrolló en esta investigación en un sistema cerrado que permita elevar simultáneamente la temperatura y la presión.

Referencias bibliográficas

- Berglund, L., Li, Y., Fu, Q., Yu, S. and Yan, M. (2016). Optically Transparent Wood from a Nanoporous Cellulosic Template: Combining Functional and Structural Performance. *Biomacromolecules*, 17 (4), 1358-1364. doi: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.biomac.6b00145>
- Cappelletto, E., Maggini., Girardi, F., Bochicchio, G., Tessadri, B. and Maggio, R. (2013). Protección de la superficie de madera con diferentes alcoxisilanos: una barrera hidrofóbica. *Cellulose*, 20 (6), 3131-3141. doi: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0038-9>
- Daud, N. & Shanks, R. (2014). Epoxy-silica composites replicating wood cell structure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 62, 11-15. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.03.013>
- Domine, E. & Chávez, M. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4 (4), 15-46. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4710101>

Esteves, B. y Pereira, H. (2009). La modificación de madera por tratamiento térmico. *Biorecursos*, 4, 370-404.

Fan, T., Chow, S. & Zhang, D. (2009). Biomorphic mineralization: From biology to materials. *Progress in Materials Science*, 54 (5), 542-659. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.02.001>

Fink, S. (2009). Transparent Wood – A New Approach in the Functional Study of Wood Structure. *Holzforschung*, 46 (5), 403–408. doi: <https://doi.org/10.1515/hfsg.1992.46.5.403>

García, C. Brizard, A. Arévalo P & Sánchez, R. (2004). Estudio cinético de la descomposición del peróxido de hidrógeno en condiciones de extrema alcalinidad. *Tecnología y Desarrollo Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente*, 1. Recuperado de https://revistas.uax.es/index.php/tec_des/article/view/511/467

Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (2008). Lignins: Major sources, structure and properties. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 201-224. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00009-0>

Glennie, D. W. & McCarthy, J. L. (1962). Chemistry of Lignin. In Libby, C. E. (ed.), Pulp and Paper Science and Technology (pp. 82-107). New York: McGraw-Hill Book Company.

Granda, C. y Benigno, C. (2004). Sugarcane juice extraction and preservation, and long-term lime pretreatment of bagasse. Doctoral dissertation, Texas A&M University. Available electronically from: <http://hdl.handle.net/1969.1/1345>

Holtman, K. (2003). An Investigation of the Milled Wood Lignin Isolation Procedure by Solution- and Solid-State NMR Spectroscopy. Doctoral dissertation. North Carolina State University. Available electronically from: <http://www.lib.ncsu.edu/resolver/1840.16/5436>

Hu, L., Zhu, M., Li, T., Davis, S., Yao, Y., Dai, J.,..... Gilman, J. (2016a). Transparent and haze wood composites for highly efficient broadband light management in solar cells. *Nano Energy*, 26, 332-339. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.020>

Hu, L., Zhu, H., Lou, W., Ciesielski, N., Fang, Z., Zhu, J.,..... Himmel, E. (2016b). Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications. *Chemical Reviews*, 116 (16), 9305-9374. doi: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.6b00225>

Jahan, M.S. & Mun, S.P. (2007). Characteristics of Dioxane Lignins Isolated at Different Ages of Nalita Wood (*Trema orientalis*). *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 27, (2). 83-98. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/02773810701486865>

Jingjing, L. (2011). Isolation of Lignin from Wood (Tesis de pregrado). Universidad de Ciencias Aplicadas de Saimaa, Imatra. Disponible en formato electrónico en http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/37903/Li_Jingjing.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Klemm, D., Heublein, B., Fink, HP. and Bohn, A. (2005). Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Cellulose*, 44, 3358-3393. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200460587>

Lourenço, A., Gominho, J. & Pereira, H. (2011). Modeling of sapwood and heartwood delignification kinetics of *Eucalyptus globulus* using consecutive and simultaneous approaches. *Journal of Wood Science*, 57, 20-26. doi: <https://doi.org/10.1007/s10086-010-1137-y>

Lu, Y., Feng, M. & Zhan, H. (2014). Preparation of SiO₂-wood composites by an ultrasonic-assisted sol-gel technique. *Cellulose*, 21, 4393-4403. doi: <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0437-6>

Lu, F. & John, R. (2010). Lignin. In S. Run-Cang (Ed.), *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biochemicals and Biofuels* (First ed., pp. 169-207). Amsterdam: Elsevier B.V. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53234-3.00006-7>

Montero, C., Clair, B., Almeras, T., Lee, A. and Gril, J. (2012). Relationship between Wood Elastic Strain under Bending and Cellulose Crystal Strain. *Composites Science and Technology*, 72, 175–181. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.10.014>

Obst, J. & Kirk, K. (2003). Isolation of lignin. En W. Willis A., & K. Scott T. (Edits.), *Methods in Enzymology* 161, 3-12. San Diego CA: Academic Press, Inc. doi: [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(88\)61003-2](https://doi.org/10.1016/0076-6879(88)61003-2)

Rowell, RM. (2012). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, Second Edition. doi: <https://doi.org/10.1201/b12487>

Sabatier J, Peniche C, Fernández N. (1993). Soda pulping of bagasse: Delignification phases and kinetics. *Holzforschung*. Vol 47. 313-317. doi: <https://doi.org/10.1515/hfsg.1993.47.4.313>

TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry). 2006-2007. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. T222 om-02. TAPPI Test Methods. Fibrous Materials and Pulp Testing. Versión CD, Atlanta, GA., EUA. 5 p.

Toomre, D.; Manstein, D. J. (2001). Lighting up the cell surface with evanescent wave microscopy. *Trends Cell Biol*, 11, 298–303. doi: [http://dx.doi.org/ 10.1016/S0962-8924\(01\)02027-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0962-8924(01)02027-X) .

Vishtal, A. & Kraslawski, A. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources*, 6, 3547-3568.

Apéndices

Apéndice A. Cálculo de las cantidades de reactivos para preparar las soluciones de NaOH, Na₂SO₃ y H₂O₂.

➤ **Calculo para NaOH:**

$$2.5 \frac{\text{Mol NaOH}}{\text{L de H}_2\text{O}} \times 0.2 \text{ L de H}_2\text{O} \times \frac{39 \text{ gramos NaOH}}{1 \text{ Mol NaOH}} = 19.5 \text{ gramos de NaOH}$$

➤ **Calculo para el Na₂SO₃:**

$$0.4 \frac{\text{Mol Na}_2\text{SO}_3}{\text{L de H}_2\text{O}} \times 0.2 \text{ L de H}_2\text{O} \times \frac{126.043 \text{ gramos Na}_2\text{SO}_3}{1 \text{ Mol Na}_2\text{SO}_3} = 10.083 \text{ gramos de Na}_2\text{SO}_3$$

➤ **Calculo para el H₂O₂:**

Reactivo adquirido: H₂O₂ al 30% en peso.

Tomando una base de 100 gramos de solución de H₂O₂ al 30% en peso tendremos 30 *gramos de H₂O₂* y 70 *gramos de H₂O*

Calculo de la densidad del H₂O₂:

Peso picnómetro vacío (P_v): 15.444 gramos

Peso picnómetro lleno (P_{ll}): 21.188 gramos

Volumen del picnómetro (V_p): 5 ml

$$\delta_{H_2O_2} = \frac{P_{ll} - P_v}{V_p} = \frac{21.188 \text{ g} - 15.444 \text{ g}}{5 \text{ ml}} = 1.1488 \frac{\text{gramos}}{\text{ml}}$$

$$\delta_{H_2O_2} = \frac{m_{\text{solución}}}{V_{\text{solución}}}$$

$$V_{\text{solución}} = \frac{m_{\text{solución}}}{\delta_{H_2O_2}} = \frac{100 \text{ gramos solución}}{1.1468 \frac{\text{gramos solución}}{\text{ml}}} = 87.19 \text{ ml}$$

$$\text{moles de } H_2O_2 = \frac{1 \text{ mol } H_2O_2 \times 30 \text{ gr de } H_2O_2}{34 \text{ gr de } H_2O_2} = 0.8823 \text{ moles de } H_2O_2$$

$$\text{Molaridad}_s = \frac{0.8823 \text{ mol de } H_2O_2}{89.17 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 10.11 \text{ M}$$

Para preparar 0.1 L de solución de H_2O_2 al 3.5 M utilizando una solución de H_2O_2 al 10.11 M se necesita un volumen de:

$$V_B = \frac{C_A V_A}{C_B} = \frac{3.5 \text{ M} \times 0.1 \text{ L}}{10.11 \text{ M}} = 0.03461 \text{ L} = 34.61 \text{ ml } H_2O_2$$

Apéndice B. Procedimiento matemático para encontrar el modelo cinético de designificación, las constantes cinéticas, el factor preexponencial y la energía de activación.

En una reacción de primer orden, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de una única especie A y es independiente de las concentraciones de todas las demás. Por lo tanto, la ecuación de la velocidad de reacción será:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \quad (1)$$

Donde k es el coeficiente de velocidad específica.

Para obtener la ecuación que nos permite saber cómo varía la concentración de [A] con el tiempo, hemos de integrar la ecuación 1. Tendremos que separar variables e integrar.

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k \cdot \int_0^t dt$$

$$-(\ln[A] - \ln[A]_0) = k \cdot t$$

Despejando la concentración de [A]

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2)$$

Donde [A] es igual:

$$[A] = [A]_0 - x$$

Donde [A]₀ es la concentración inicial y x es la cantidad de A descompuesta en el tiempo t. De modo de que la ecuación 2 queda de la siguiente manera:

$$[A]_0 - x = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3)$$

Cuando se mide una propiedad como el contenido de lignina (%CL) y esta propiedad se vuelve constante en un valor diferente de cero cuando el tiempo $t \rightarrow \infty$, la ecuación 3 se transforma en:

$$(\%CL_\infty - \%CL_0) - (\%CL_t - \%CL_0) = (\%CL_\infty - \%CL_0) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (4)$$

Ordenando la ecuación 4 el modelo cinético de deslignificación queda de la siguiente manera:

$$(\%CL_t) = (\%CL_\infty) - [(\%CL_\infty - \%CL_0) \cdot e^{-k \cdot t}] \quad (5)$$

0

$$\ln \left[\frac{(\%CL_\infty - \%CL_t)}{(\%CL_\infty - \%CL_0)} \right] = -k \cdot t \quad (6)$$

Donde $\%CL_t$, $\%CL_0$ y $\%CL_\infty$ son el contenido de lignina en los tiempos t , 0 e ∞ .

La ecuación 6 se asemeja a una recta con pendiente $-k$, por lo que al graficar el $\ln \left[\frac{(\%CL_\infty - \%CL_t)}{(\%CL_\infty - \%CL_0)} \right]$ vs el tiempo y trazar una recta de mínimos cuadrados se obtendrá una ecuación de una recta y la pendiente de esta será el valor de $-k$.

Para realizar la gráfica de la figura 16 y poder encontrar la ecuación de la recta se procedió a encontrar el $\ln \left[\frac{(\%CL_\infty - \%CL_t)}{(\%CL_\infty - \%CL_0)} \right]$ utilizando los valores obtenidos experimentalmente que se presentan en la tabla 4. El contenido de lignina en el infinito ($\%CL_\infty$) se encontró por prueba y error asignándole diferentes valores a $\%CL_\infty$ cercanos al valor de contenido de lignina obtenido experimentalmente para el tiempo de nueve horas, que permitiera calcular el logaritmo natural del contenido de lignina de cada uno de los datos obtenidos experimentalmente para realizar el ajuste

de éstos a una línea recta mediante regresión de mínimos cuadrados (ver figura 16) con el objetivo de calcular una pendiente equivalente a la constante cinética que al remplazarla en la ecuación 5, arrojará como resultado valores de contenido de lignina similares a los obtenidos experimentalmente. Lo anteriormente descrito se realizó con los datos obtenidos experimentalmente de contenido de lignina de cada una de las tres temperaturas lo cual permitió conocer las constantes cinéticas a diferentes temperaturas (Tabla 5).

Tabla 4

Resultados de deslignificación de madera de balsa a 371 K.

Tiempo de deslignificación (horas)	Contenido de Lignina ($\frac{g \text{ materiales insolubles}}{g \text{ madera seca}}$) (%)	$\ln\left(\frac{\%CL_{\infty} - \%CL_t}{\%CL_{\infty} - \%CL_0}\right)$
0	22.01	0.00
1	17.35	-0.52
3	13.88	-1.23
6	11.32	-2.64
9	10.69	-4.09
$\%C_{L,\infty}$	10,5	-

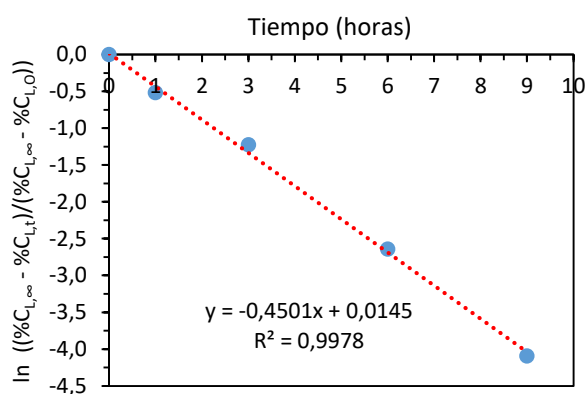


Figura 16. . Linealización cinética de primer orden de contenido de lignina de madera de balsa deslignificada a 371 K

Tabla 5
Constantes cinéticas a diferentes temperaturas.

Temperatura [K]	Constata cinética k (h ⁻¹)
371	-0.4501
363	-0.4044
343	-0.2968

Conocidas las constantes cinéticas a diferentes temperaturas se procedió a linealizar la ecuación de Arrhenius que relaciona la constante de velocidad con la temperatura, para una determinada reacción química:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Donde A es una constante que tiene las mismas unidades que la constante de velocidad (factor preexponencial); E_a es la energía de activación (unidades de energía) y R es la constante de los gases que se expresa en unidades compatibles con las de la energía de activación y T es la temperatura absoluta.

La linealización de la ecuación de Arrhenius se logra expresando en forma logarítmica.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

De modo que al graficar el logaritmo natural de la constante cinética vs el inverso de la temperatura absoluta y trazar una recta por el método de mínimos cuadrados se podrá encontrar una ecuación de una recta. La linealización de la ecuación de Arrhenius se muestra en la figura 17 y los valores de la energía de activación y el factor preexponencial se muestran a continuación.

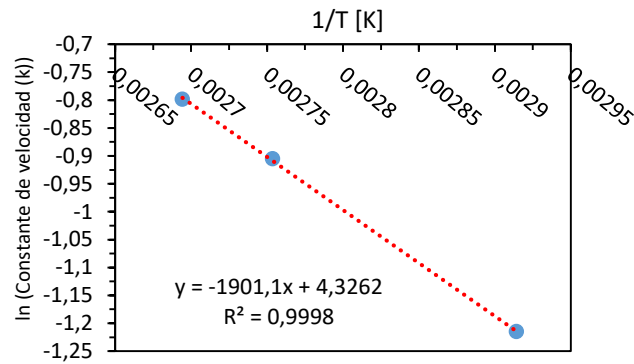


Figura 17. Linealización de la ecuación de Arrhenius.

De la ecuación 7 tenemos que la pendiente $m = -\frac{Ea}{RT}$ y de la figura 23 se tiene que la pendiente $m = -1901.1$ por lo que despejando $-Ea = -1901.1 \cdot 8.314 \frac{J}{mol K} = 15.80 KJ /mol$.

De la ecuación 7 tenemos que la intersección con el eje $y = \ln A$ y de la figura 23 se tiene que la intersección con el eje $y = 4.3262$ por lo que despejando $A = e^{4.3262} = 75.65 h^{-1}$.

Apéndice C. Resultados del contenido de lignina experimental en el estudio cinético.

Tabla 6

Resultados de deslignificación de madera de balsa a 371 K.

Madera seca (g)	Tiempo de deslignificación (horas)	Materiales insolubles (g)	Contenido de Lignina $\left(\frac{g \text{ materiales insolubles}}{g \text{ madera seca}}\right)$ (%)	$\ln\left(\frac{\%CL_{\infty} - \%CL_t}{\%CL_{\infty} - \%CL_0}\right)$
0.318	0	0.070	22.01	0.00
0.317	1	0.055	17.35	-0.52
0.317	3	0.044	13.88	-1.23
0.318	6	0.036	11.32	-2.64
0.318	9	0.034	10.69	-4.09
	%CL ∞	0.035	10.50	

Tabla 7

Resultados de deslignificación de madera de balsa a 363 K

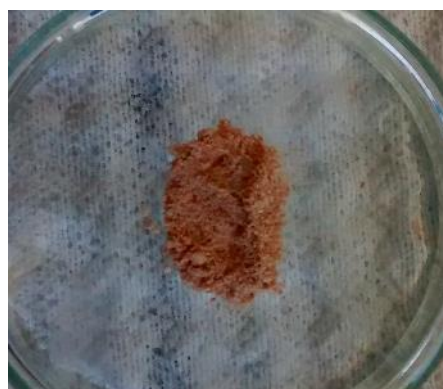
Madera seca (g)	Tiempo de deslignificación (horas)	Materiales insolubles (g)	Contenido de Lignina $\left(\frac{g \text{ materiales insolubles}}{g \text{ madera seca}}\right)$ (%)	$\ln\left(\frac{\%CL_{\infty} - \%CL_t}{\%CL_{\infty} - \%CL_0}\right)$
0.318	0	0.070	22.01	0.00
0.317	1	0.060	18.93	-0.36
0.317	3	0.048	15.14	-1.10
0.318	6	0.040	12.58	-2.46
0.317	9	0.038	11.99	-3.58
	%CL ∞	0.035	11.70	

Tabla 8

Resultados de deslignificación de madera de balsa a 343 K

Madera seca (g)	Tiempo de deslignificación (horas)	Materiales insolubles (g)	Contenido de Lignina $\left(\frac{g \text{ materiales insolubles}}{g \text{ madera seca}}\right)$ (%)	$\ln\left(\frac{\%CL_{\infty} - \%CL_t}{\%CL_{\infty} - \%CL_0}\right)$
0.318	0	0.070	22.01	0.00
0.318	1	0.066	20.75	-0.21
0.318	3	0.058	18.24	-0.81
0.317	6	0.052	16.40	-1.75
0.318	9	0.050	15.72	-2.62
	%CL ∞	0.047	15.23	

Registro fotográfico de lignina obtenida durante el estudio cinético



Apéndice D. Contenido de lignina experimental y calculado

Tabla 9

Contenido de lignina experimental y calculado con el modelo cinético a 371 K

Tiempo de deslignificación (horas)	Experimental	Calculado	Error absoluto
	Contenido de Lignina $\left(\frac{g \text{ materiales insolub}}{g \text{ madera seca}}\right)$ (%)	Contenido de Lignina $\left(\frac{g \text{ materiales insolubles}}{g \text{ madera seca}}\right)$ (%)	
0	22.01	22.01	0.00
1	17.35	17.83	0.48
3	13.88	13.47	0.41
6	11.32	11.27	0.05
9	10.69	10.70	0.01
12*	-	10.55	
16	-	10.51	
19	-	10.50	
22	-	10.50	
25	-	10.50	
%L ∞	10.50		

Tabla 10

Contenido de lignina experimental y calculado con el modelo cinético a 363 K

Tiempo de deslignificación (horas)	Experimental	Calculado	Error absoluto
	Contenido de Lignina $\left(\frac{g \text{ materiales insolubles}}{g \text{ madera seca}}\right)$ (%)	Contenido de Lignina $\left(\frac{g \text{ materiales insolubles}}{g \text{ madera seca}}\right)$ (%)	
0	22.01	22.01	0.00
1	18.93	18.59	0.34
3	15.14	14.78	0.36
6	12.58	12.62	0.04
9	11.99	11.97	0.01
12*	-	11.78	
16	-	11.72	
19	-	11.70	
22	-	11.70	
25	-	11.70	
%L ∞	11.70		

Tabla 11
 Contenido de lignina experimental y calculado con el modelo cinético a 343 K

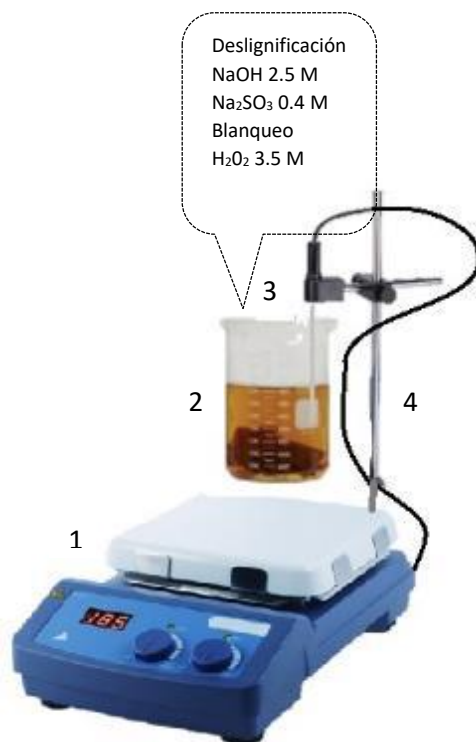
Tiempo de deslignificación (horas)	Experimental	Calculado	Error absoluto
	Contenido de Lignina $\left(\frac{g \text{ materiales insolubles}}{g \text{ madera seca}}\right)$ (%)	Contenido de Lignina $\left(\frac{g \text{ materiales insolubles}}{g \text{ madera seca}}\right)$ (%)	
0	22.01	22.01	0.00
1	20.75	20.27	0.49
3	18.24	18,01	0.23
6	16.40	16.37	0.03
9	15.72	15.70	0.03
12	-	15.42	
16	-	15.29	
19	-	15.25	
22	-	15.24	
25	-	15.23	
*%L ∞	15.23		

Nota: *Los valores de contenido de lignina experimentales solo se calcularon hasta las nueve horas, mientras que el contenido de lignina calculado por el modelo cinético se hizo hasta las 25 horas para observar el comportamiento constante que se alcanza.*

**%L ∞ corresponde al contenido de lignina en el infinito que fue calculado por prueba y error.*

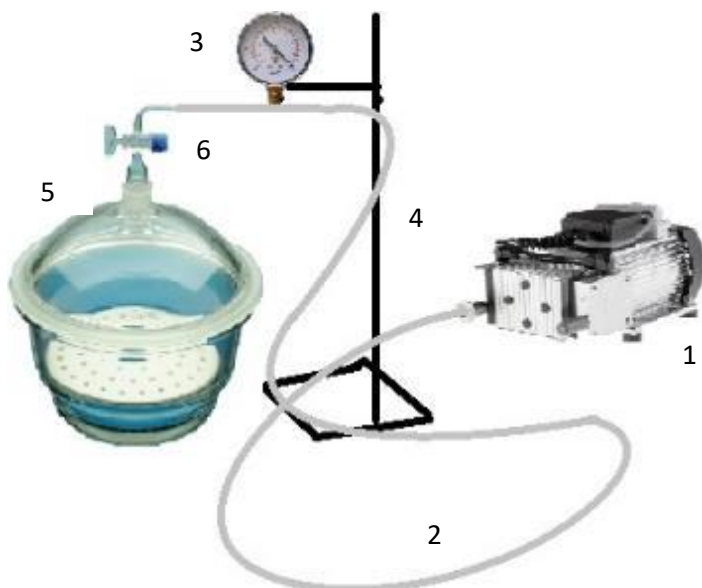
Apéndice E. Esquema del montaje experimental de los procesos a) deslignificación y blanqueo, b) Infiltración del silicato de sodio.

a)



- 1) Plancha de calentamiento.
- 2) Vaso de precipitado.
- 3) Termómetro eléctrico de contacto.
- 4) Soporte universal

b)



- 1) Bomba de vacío
- 2) Manguera
- 3) Vacuómetro
- 4) Soporte universal
- 5) Desecador de vidrio.
- 6) Válvula

Apéndice F. Secado de muestras de madera de balsa infiltradas con silicato de sodio




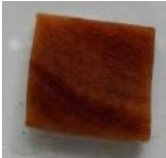


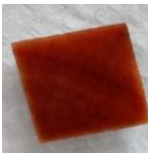




Figura 18. Secado en tapas plásticas de las muestras de madera de balsa infiltrada cubiertas con silicato de sodio.









Figura 19. Secado de muestras de madera de balsa infiltradas con silicato de sodio en medio de dos portamuestras de vidrio.

Apéndice G. Problemas presentados durante el desarrollo de las fases de deslignificación y blanqueo de la madera de balsa.

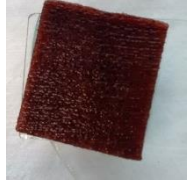


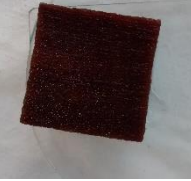




Prueba Preliminar 1 (12 de octubre de 2016)

Muestra	Peso (g)	Tiempo de deslignificación (horas)	Tiempo de blanqueo (horas) T 371 K	Observaciones	Muestra deslignificada	Muestra blanqueada a 371 K	Transparencia de la muestra
1	0.270	3	3	No se renueva la solución de NaOH y Na ₂ SO ₃ y tampoco se renueva la solución de H ₂ O ₂ durante las tres horas que dura el blanqueo. Las muestras después del proceso de deslignificación presentan un color café oscuro el cual disminuye durante el blanqueo a un color amarillo con algunas rayas cafés. Las muestras que logrando mejores resultados fueron las que se sometieron durante 6 y 9 horas al proceso pues lograron eliminar en mayor proporción el color café. Terminado el proceso de blanqueo al colocar las muestras sobre la superficie de una etiqueta de gaseosa permite visualizar el número de está teniendo una transparencia aceptable. La muestra que fue sometida durante 12 horas al proceso de deslignificación queda descartada ya que al realizar el proceso de blanqueo está se empieza a desintegrar en varios fragmentos. Las muestras de madera se cortaron con una sierra caladora y las imperfecciones del corte se lijaron con papel lija número 280. Cuando termino el lijado de las muestras se sacudieron para eliminar residuos de madera en forma de polvo. Los resultados obtenidos en esta prueba no son los esperados ya que las muestras no adquieren el color blanco después del proceso de blanqueo como se reporta en los artículos guías.			
2	0.268	6	3				
3	0.286	9	3				
4	0.300	12	3				







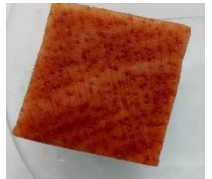


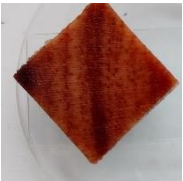


Prueba preliminar 2 (1 de noviembre de 2016)

Muestra	Peso (g)	Tiempo de deslignificación (horas)	Tiempo de blanqueo (horas) T 371 K	Observaciones	Muestra deslignificada	Muestra blanqueada A 371 K	Transparencia de la muestra
DE 5	0.315	3	3	<p>No se renueva la solución de NaOH y Na₂SO₃ y tampoco se renueva la solución de H₂O₂ durante las tres horas que dura el blanqueo.</p> <p>La muestra fue sometida al proceso sin lijar y tal cual como queda después de ser cortada por una caladora. Después del proceso de deslignificación la muestra se torna de un color café oscuro.</p> <p>La muestra al terminar las fases de blanqueo no adquiere el color blanco, conservan un color amarillo con algunas franjas cafés. La transparencia de la muestra no es tan buena. Se cree que es porque la madera no queda lisa después del corte si no que conserva un tipo de viruta en toda la superficie. Los resultados obtenidos en esta prueba no son los esperados ya que las muestras no adquieren el color blanco después del proceso de blanqueo como se reporta en los artículos guías. Al comparar los resultados con la prueba anterior se observa que cuando las muestras son lijadas después del corte y se someten al proceso de blanqueo se logra una mayor eliminación del color amarillo por lo que se decide ligar las muestras para pruebas posteriores.</p>			
DE 6	0.320	3	3	<p>No se renueva la solución de NaOH y Na₂SO₃ y tampoco se renueva la solución de H₂O₂ durante las tres horas que dura el blanqueo.</p> <p>La muestra fue sometida al proceso sin lijar y tal cual como queda después de ser cortada por una caladora. Después del proceso de deslignificación la muestra se torna de un color café oscuro.</p> <p>La muestra al terminar las fases de blanqueo no adquiere el color blanco, conservan un color amarillo con algunas franjas cafés. La transparencia de la muestra no es tan buena. Se cree que es porque la madera no queda lisa después del corte si no que conserva un tipo de viruta en toda la superficie. Los resultados obtenidos en esta prueba no son los esperados ya que las muestras no adquieren el color blanco después del proceso de blanqueo como se reporta en los artículos guías. Al comparar los resultados con la prueba anterior se observa que cuando las muestras son lijadas después del corte y se someten al proceso de blanqueo se logra una mayor eliminación del color amarillo por lo que se decide ligar las muestras para pruebas posteriores.</p>			













Prueba preliminar 3 (23 de noviembre de 2016)

Muestra	Peso (g)	Tiempo de deslignificación (horas)	Tiempo de blanqueo (horas) T 371 K	Observaciones	Muestra deslignificada	Muestra blanqueada a 371 K	Transparencia de la muestra
DE 7	0.583	3	3	<p>Se renueva la solución de NaOH y Na₂SO₃ a la hora y 30 minutos de haber iniciado la deslignificación y también se le renueva solución de H₂O₂ a la hora y 30 minutos de haber iniciado el blanqueo. La renovación de la solución de deslignificación y de blanqueo al parecer permite que las muestras pasen de un color café oscuro que adquiere en el proceso de eliminación de lignina a un color amarillo cuando se finaliza el proceso de blanqueo. El color amarillo que conserva las muestras después del blanqueo sumado a un defecto que trae la madera en la superficie disminuyen la transparencia de éstas. Los resultados obtenidos en esta prueba no son los esperados ya que las muestras no adquieren el color blanco después del proceso de blanqueo como se reporta en los artículos guías. Las muestras de madera se cortaron con una sierra caladora y las imperfecciones del corte se lijaron con papel lija número 280. Cuando termino el lijado de las muestras se sacudieron para eliminar residuos de madera en forma de polvo. Debido al defecto de la madera se decide comprar otro cubo de madera de balsa para posteriores pruebas.</p>			
DE 8	0.567	3	3				
DE 9	0.581	3	3				
DE 10	0.567	3	3				













Prueba preliminar 4 (11 de enero de 2017) lote de madera nuevo

Muestra	Peso (g)	Tiempo de deslignificación (horas)	Tiempo de blanqueo (horas) T 371 K	Observaciones	Muestra deslignificada	Muestra blanqueada a 371 K	Transparencia de la muestra
DE 11	0.402	3	3	Se decide comprar otro cubo de madera de balsa que no presente el defecto de las muestras de pruebas anteriores.			
DE 12	0.310	3	3	Se renueva durante el proceso de deslignificación la solución de NaOH y Na ₂ SO ₃ . La solución de H ₂ O ₂ no se renueva durante el proceso de blanqueo. La renovación de la solución de deslignificación no causa ningún efecto pues las muestras después del proceso de deslignificación y blanqueo conservan un color café que disminuye la transparencia de éstas.			
DE 13	0.319	3	3	Los resultados obtenidos en esta prueba no son los esperados ya que las muestras no adquieren el color blanco después del proceso de blanqueo como se reporta en los artículos guías.			
DE 14	0.408	3	3	Las muestras de madera se cortaron con una sierra caladora y las imperfecciones del corte se lijaron con papel lija número 280. Cuando termino el lijado de las muestras se sacudieron para eliminar residuos de madera en forma de polvo.			

Prueba preliminar 5 (11 de enero de 2017) lote de madera nuevo







Muestra	Peso (g)	Tiempo de deslignificación (horas)	Tiempo de blanqueo (horas) T 371 K	Observaciones	Muestra deslignificada	Muestra blanqueada a 371 K	Transparencia de la muestra
DE 15	0.357	3	3	<p>No se renueva la solución de NaOH y Na₂SO₃. Se les renueva la solución de H₂O₂ cada 45 minutos durante las tres horas del blanqueo. Se confirma que la renovación de la solución de blanqueo permite que las muestras después del proceso de blanqueo mejoren en la transparencia y adquieren un color blanco pero no en toda la superficie pues en algunas partes conserva unas franjas de color amarillo.</p> <p>Los resultados obtenidos en esta prueba son muy similares a los de la prueba preliminar 17 pero todavía hay diferencias con los reportados en los artículos guías.</p> <p>Las muestras de madera se cortaron con una sierra caladora y las imperfecciones del corte se lijaron con papel lija número 280. Cuando termino el lijado de las muestras se sacudieron para eliminar residuos de madera en forma de polvo.</p>			
DE 16	0.350	3	3				
DE 17	0.363	3	3				
DE 18	0.359	3	3				

Prueba Preliminar 6 (25 de enero de 2017) lote de madera nuevo



Muestra	Peso (g)	Tiempo de deslignificación (horas)	Tiempo de blanqueo (horas) T 371 K	Observaciones	Muestra deslignificada	Muestra blanqueada a 371 K	Transparencia de la muestra
DE 19	0.357	6	3	<p>No se renueva la solución de NaOH y Na₂SO₃. Se les renueva la solución de H₂O₂ cada 45 minutos durante las tres horas del blanqueo. La renovación de la solución de blanqueo acompañado de la prolongación por tres horas más del proceso de deslignificación permitió que las muestras adquirieran un color blanco en toda su superficie en el proceso de blanqueo y mejorara la transparencia.</p> <p>Las muestras de madera se cortaron con una sierra caladora y las imperfecciones del corte se lijaron con papel lija número 280. Cuando termino el lijado de las muestras se sacudieron para eliminar residuos de madera en forma de polvo.</p> <p>Los resultados obtenidos en esta prueba son mejores que los de las anteriores pruebas y son muy similares a los reportados en el artículo guía.</p>			
DE 20	0.350	6	3				
DE 21	0.363	6	3				
DE 22	0.359	6	3				

Apéndice H. Problemas presentados durante el desarrollo de la fase de infiltración de silicato de sodio en la madera de balsa blanqueada.



Prueba preliminar 1. Infiltración de silicato de sodio (26 de enero de 2017)

Muestra	Tiempo de vacío	Presión de vacío (inHg)	Tiempo de secado (horas)			T ambiente sin solución de silicato de sodio	Observaciones	Transparencia de la muestra conservada en alcohol isopropílico	Transparencia de la muestra infiltrada con silicato de sodio
			T ambiente con solución de silicato de sodio	T 30°C con solución de silicato de sodio	T 50°C sin solución de silicato de sodio				
DE 1	3 ciclos de 20 minutos	27	0	0	0	24	Al realizar el proceso de vacío durante los tres ciclos de 20 minutos y dejar la muestras secando durante 24 horas en un vidrio reloj se observa que las muestras sufren una deformación y en la superficie se acumula una capa del polímero utilizado. Se presume que a medida que la madera se seca el polímero es presionado y sacado del interior de la madera ya que este tiene una velocidad de secado más lenta que la velocidad de secado de la madera. Al no tener nada en el interior la madera se seca completamente y la transparencia de las muestras es nula.		
DE 2	3 ciclos de 20 minutos	27	0	0	0	24			
DE 3	3 ciclos de 20 minutos	27	0	0	0	24			





Prueba preliminar 2. Infiltración de silicato de sodio (8 de febrero de 2017)

Muestra	Tiempo de vacío	Presión de vacío (inHg)	Tiempo de secado (horas)				Observaciones	Transparencia de la muestra conservada en alcohol isopropílico	Transparencia de la muestra infiltrada con silicato de sodio
			T ambiente con solución de silicato de sodio	T 30°C con solución de silicato de sodio	T 50°C sin solución de silicato de sodio	T ambiente sin solución de silicato de sodio			
16	3 ciclos de 20 minutos	27	24	0	6	0	<p>Es esta prueba se realizó la infiltración del silicato de sodio durante tres ciclos de vacío de 20 minutos y el secado de la muestra se realizó en dos partes. La primera parte consistió en dejar la muestra en una tapa plástica durante 24 horas cubierta con silicato de sodio y la segunda parte consistió en poner la muestra en un horno a 50 °C durante 6 horas. Terminado el proceso de secado se observó que la muestra no quedo plana si no que se encogió y adquirió un color amarillo. La transparencia de la muestra es nula pero los resultados son mejores que los de la prueba anterior</p>		





Prueba preliminar 3. Infiltración de silicato de sodio (9 de febrero de 2017)

Muestra	Tiempo de vacío	Presión de vacío (inHg)	T ambiente con solución de silicato de sodio	Tiempo de secado (horas)		T ambiente sin solución de silicato de sodio	Observaciones	Transparencia de la muestra conservada en alcohol isopropílico	Transparencia de la muestra infiltrada con silicato de sodio
				T 30°C con solución de silicato de sodio	T 50°C sin solución de silicato de sodio				
15	3 ciclos de 20 minutos	27	24	0	24	0	<p>Es esta prueba se realizó la infiltración del silicato de sodio durante tres ciclos de vacío de 20 minutos y el secado de la muestra se realizó en dos partes. La primera parte consistió en dejar la muestra en una tapa plástica durante 24 horas cubierta con silicato de sodio y la segunda parte consistió en poner la muestra en un horno a 50 °C durante 24 horas. Terminado el proceso de secado se observa que la muestra queda plana pero adquirió un color amarillo y sufrió rupturas en su estructura lo cual se atribuyen al largo tiempo que la muestra se sometió a la segunda fase de secado. La transparencia de la muestra es nula y los resultados no son buenos comparados con la prueba anterior.</p>		





Prueba preliminar 4. Infiltración de silicato de sodio (10 de febrero de 2017)

Muestra	Tiempo de vacío	Presión de vacío (inHg)	T ambiente con solución de silicato de sodio	Tiempo de secado (horas)		T ambiente sin solución de silicato de sodio	Observaciones	Transparencia de la muestra conservada en alcohol isopropílico	Transparencia de la muestra infiltrada con silicato de sodio
				T 30°C con solución de silicato de sodio	T 50°C sin solución de silicato de sodio				
9	3 ciclos de 20 minutos	27	0	0	3	0	Es esta prueba se realizó la infiltración del silicato de sodio durante tres ciclos de vacío de 20 minutos y el secado de las muestras se realizó en un horno a 50 °C durante 3 horas. Terminado el proceso de secado se observa que las muestras quedan planas pero sufren deformaciones, adquieren un color café y sufren rupturas en su estructura lo cual se atribuyen al tiempo que las muestras duraron sometidas al proceso de secado. La transparencia de la muestra es nula y los resultados no son buenos. Hasta el momento los mejores resultados son los obtenidos en la prueba preliminar 2.		
10	3 ciclos de 20 minutos	27	0	0	3	0			







Prueba preliminar 5. Infiltración de silicato de sodio (13 de febrero de 2017)

Muestra	Tiempo de vacío	Presión de vacío (inHg)	Tiempo de secado (horas)				Observaciones	Transparencia de la muestra conservada en alcohol isopropílico	Transparencia de la muestra infiltrada con silicato de sodio
			T ambiente con solución de silicato de sodio	T 30°C con solución de silicato de sodio	T 50°C sin solución de silicato de sodio	T ambiente sin solución de silicato de sodio			
17	3 ciclos de 20 minutos	27	0	0	1	0	<p>Es esta prueba se realizó la infiltración del silicato de sodio durante tres ciclos de vacío de 20 minutos y el secado de las muestras se realizó en un horno a 50 °C durante 1 hora. Terminado el proceso de secado se observa que las muestras quedan planas pero sufren deformaciones, adquieren un color café y sufren rupturas en su estructura lo cual se atribuyen al tiempo que las muestras duraron sometidas al proceso de secado. La transparencia de la muestra es nula y los resultados no son buenos. Hasta el momento los mejores resultados son los obtenidos en la prueba preliminar 2.</p>		
18	3 ciclos de 20 minutos	27	0	0	1	0			







Prueba preliminar 6. Infiltración de silicato de sodio (14 de febrero de 2017)

Muestra	Tiempo de vacío	Presión de vacío (inHg)	Tiempo de secado (horas)			T ambiente sin solución de silicato de sodio	Observaciones	Transparencia de la muestra conservada en alcohol isopropílico	Transparencia de la muestra infiltrada con silicato de sodio
			T ambiente con solución de silicato de sodio	T 30°C con solución de silicato de sodio	T 50°C sin solución de silicato de sodio				
8	3 ciclos de 20 minutos	27	24	0	0	192	Es esta prueba se realizó la infiltración del silicato de sodio durante tres ciclos de vacío de 20 minutos y el secado de las muestras se realizó en dos partes. La primera parte consistió en dejar las muestras en una tapa plástica durante 24 horas cubierta con silicato de sodio y la segunda parte consistió en poner las muestras en medio de dos portamuestras de vidrio durante 192 horas a temperatura ambiente. Terminado el proceso de secado se observa que las muestras quedan planas con un color amarillo, se deforman menos que en las pruebas anteriores, no sufren rupturas pero al retiraras del portamuestras se pueden partir si no se hace con cuidado La transparencia de la muestra es nula y los resultados son muy similares a los de la prueba preliminar 2.		
13	3 ciclos de 20 minutos	27	24	0	0	192			

Prueba preliminar 7. Infiltración de silicato de sodio (14 de marzo de 2017)

Muestra	Tiempo de vacío	Presión de vacío (inHg)	T ambiente con solución de silicato de sodio	Tiempo de secado (horas)		T ambiente sin solución de silicato de sodio	Observaciones	Transparencia de la muestra conservada en alcohol isopropílico	Transparencia de la muestra infiltrada con silicato de sodio
				T 30°C con solución de silicato de sodio	T 50°C sin solución de silicato de sodio				
5	3 ciclos de 30 minutos	27	0	4	0	192	Es esta prueba se realizó la infiltración del silicato de sodio durante tres ciclos de vacío de 30 minutos y el secado de las muestras se realizó en dos partes. La primera parte consistió en dejar las muestras durante 4 horas en un horno a 30 °C y la segunda parte consistió en poner las muestras en medio de dos portamuestras de vidrio durante 192 horas a temperatura ambiente. Terminado el proceso de secado se observa que las muestras quedan planas con un color amarillo, se deforman menos que en las pruebas anteriores, no sufren rupturas pero al retiraras del portamuestras se pueden partir si no se hace con cuidado La transparencia de la muestra mejora pero no es la mejor y hasta el momento son los mejores resultados obtenidos.		
19	3 ciclos de 30 minutos	27	0	4	0	192			
20	3 ciclos de 30 minutos	27	0	4	0	192			

Prueba preliminar 8. Infiltración de silicato de sodio (17 de marzo de 2017)

Muestra	Tiempo de vacío	Presión de vacío (inHg)	Tiempo de secado (horas)				Observaciones	Transparencia de la muestra conservada en alcohol isopropílico	Transparencia de la muestra infiltrada con silicato de sodio
			T ambiente con solución de silicato de sodio	T 30°C con solución de silicato de sodio	T 50°C sin solución de silicato de sodio	T ambiente sin solución de silicato de sodio			
5	3 ciclos de 30 minutos y un ciclo de 48 horas	27	24	0	0	48	Es esta prueba se realizó la infiltración del silicato de sodio durante tres ciclos de vacío de 30 minutos y un ciclo de 48 horas. El secado de las muestras se realizó en dos partes. La primera parte consistió en dejar las muestras en una tapa plástica durante 24 horas cubierta con silicato de sodio y la segunda parte consistió en poner las muestras en medio de dos portamuestras de vidrio durante 48 horas a temperatura ambiente. Terminado el proceso de secado se observa que las muestras quedan planas con un color amarillo muy leve, no sufren deformaciones, no sufren rupturas pero hay que retirarlas con cuidado del portamuestras para evitar que se partan. La transparencia de las muestras es muy buena y se acerca a la referenciada en los artículos guías por lo que se decide tomar estas condiciones para realizar el proceso de infiltración de silicato de sodio.		
19	3 ciclos de 30 minutos y un ciclo de 48 horas	27	24	0	0	48			
20	3 ciclos de 30 minutos y un ciclo de 48 horas	27	24	0	0	48			

Apéndice I. Demostración de que los resultados del estudio cinético obtenido en la investigación no se ajustan a una cinética de segundo orden.

Asumiendo que la reacción de segundo orden tiene la forma donde la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración de una sola especie de las que intervienen en la reacción. Es decir, cuando la ecuación de la velocidad es de la forma:

$$v = k \cdot [A]^2$$

La integración de este tipo de reacciones de segundo orden es como sigue.

Dado que:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

Separamos variables

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt$$

e integramos

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot \int_0^t dt$$

$$-\left[\left(-\frac{1}{[A]}\right) - \left(-\frac{1}{[A]_0}\right) \right] = k \cdot (t - 0)$$

De modo que finalmente tendremos

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t \quad (1)$$

Cuando se mide una propiedad como el contenido de lignina (%CL) y esta propiedad se vuelve constante en un valor diferente de cero cuando el tiempo $t \rightarrow \infty$, la ecuación 1 se transforma en:

$$\frac{1}{\%C_{L,\infty} - \%C_{L,t}} - \frac{1}{\%C_{L,\infty} - \%C_{L,0}} = k \cdot t \quad (2)$$

Donde $\%C_{L,t}$, $\%C_{L,0}$ y $\%C_{L,\infty}$ son el contenido de lignina en los tiempos t , 0 e ∞ .

Como se puede apreciar, la expresión obtenida en la ecuación 2, se asemeja a la ecuación de una línea recta con pendiente igual a k . Al realizar la representación gráfica del inverso de la diferencia del contenido de lignina cuando el tiempo tiende a infinito y el contenido de lignina en un tiempo t vs el tiempo, se obtienen los coeficientes de determinación (R^2) que se observan en la figura 20, los cuales son menores a los obtenidos en la linealización de la cinética de primer orden, lo que nos indica que los datos obtenidos experimentalmente sobre el estudio cinético de deslignificación no se ajustan a una cinética de segundo orden.

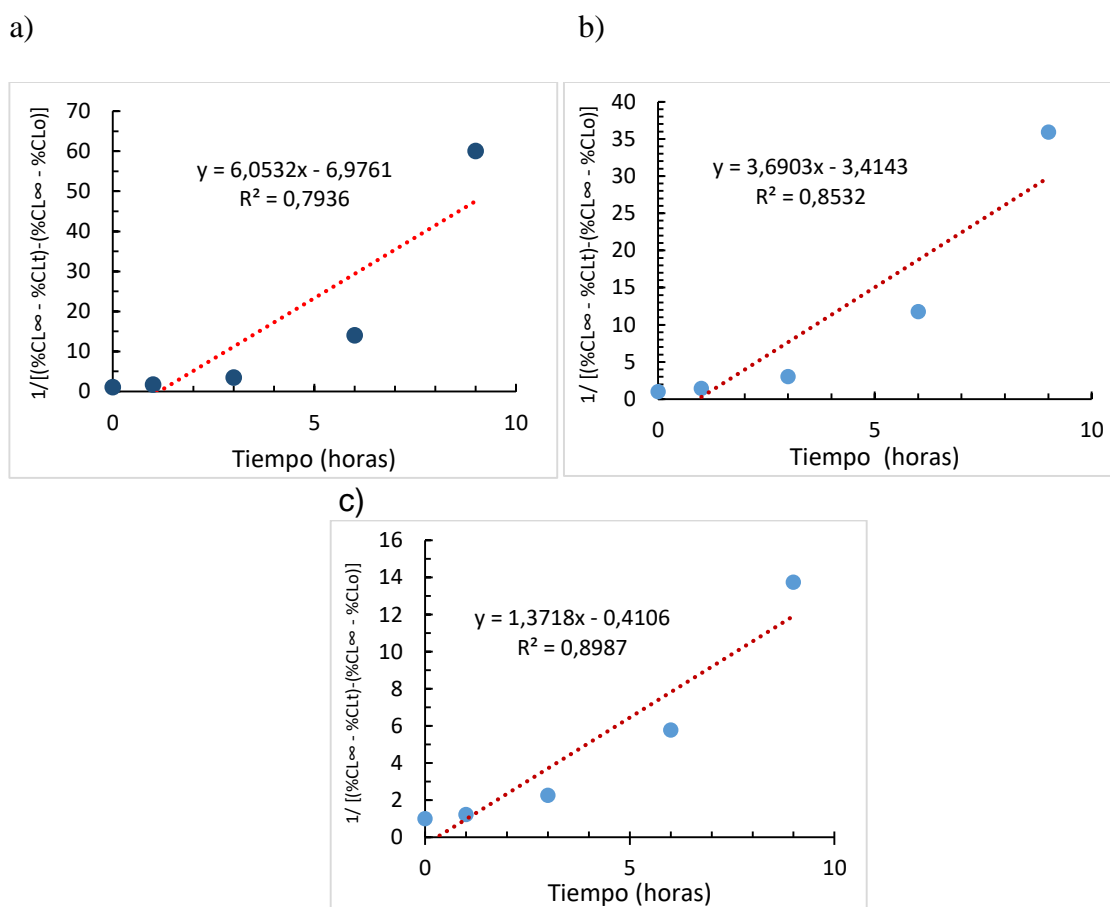


Figura 20. Linealización cinética de segundo orden de contenido de lignina de madera de balsa deslignificada

a) 371 K, b) 363 K, c) 343 K