

Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Doctorado en Ciencias Aplicadas

*Doctoranda*  
**Mgter. Julieta Beatriz BENITEZ**

## **Biorrefinería de recursos lignocelulósicos no tradicionales: *Moringa oleífera***

Tesis de Doctorado presentada para obtener el título de  
“Doctor en Ciencias Aplicadas”

*Director*  
**Dr. Fernando Esteban FELISSIA**

*Co-Directora*  
**Dra. María Evangelina VALLEJOS**

**Posadas, 2019**



Esta obra está licenciada bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES  
Facultad de Ciencias Exactas  
Químicas y Naturales



# **BIORREFINERÍA DE RECURSOS LIGNOCELULÓSICOS NO TRADICIONALES: *Moringa oleifera***

Mgter. Julieta Beatriz BENITEZ

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales  
de la Universidad Nacional de Misiones para optar al grado académico de  
DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS

**Posadas, Misiones - República Argentina**

**2019**

**Director**

Dr. Fernando Esteban FELISSIA

**Co Directora**

Dra. María Evangelina VALLEJOS

**TRIBUNAL EXAMINADOR** (Resolución Consejo Directivo N° 042/19)

Dra. Silvia Daniela ROMANO	(GER – FI - UBA)
Dra. Claudia Marcela MÉNDEZ	(IMAM – FCEQyN - UNaM)
Dra. María Isabel FONSECA	(INBIOMIS - FCEQyN – UNaM)

DEFENSA ORAL Y PÚBLICA (Disposición N° 2101/19)

Posadas, 01 de noviembre de 2019

**BIORREFINERÍA DE RECURSOS LIGNOCELULÓSICOS NO  
TRADICIONALES: *Moringa oleifera***

Mgter. Julieta Beatriz BENITEZ

**Lugar de desarrollo del trabajo de tesis**

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM, CONICET-UNaM)

Programa de Celulosa y Papel (PROCyP)

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (UNaM)

Félix de azara 1552 – Posadas – Misiones - Argentina

**COMISIÓN DE SUPERVISIÓN** (Resolución Consejo Directivo N° 056/13)

Dra. Mirtha Graciela MAXIMINO

Universidad Nacional del Litoral

Dra. Laura Lidia VILLALBA

Universidad Nacional de Misiones

Dra. Graciela Beatriz GAVAZZO

Universidad Nacional de Misiones

**CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS APLICADAS**

Proyecto de Carrera N° 10933/11

Con reconocimiento de la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación

Universitaria (CONEAU) N° 344/11

## AGRADECIMIENTOS

A mi director de Tesis, Dr. Fernando Felissia y co-directora de Tesis Dra. María Vallejos por todo el apoyo brindado, su asesoramiento, correcciones y paciencia en estos años de estudio y elaboración de la Tesis. También quiero hacer un agradecimiento especial a la Dra. María Cristina Area, Directora del PROCyP, quien siempre me apoyó y asesoró en las presentaciones a revistas, congresos y conferencias nacionales e internacionales, y además dirigió mi tesis de Maestría.

A la comisión de supervisión, Dra. Laura Villalba, Dra. Graciela Gavazzo y Dra. Mirtha Maximino, por el tiempo invertido en las correcciones y los consejos que me brindaron para lograr avanzar y terminar la Tesis.

Al profesor Carlos Núñez por su generosidad, apoyo y por compartir su conocimiento en la utilización del microscopio óptico y preparado de muestras. Siempre predispuesto, con charlas curiosas y a veces muy entretenidas que hacia amena las horas y horas de observación y medición en el microscopio.

A la Dra. Alicia Ares (Directora DCA) y a sus colaboradores por la buena predisposición siempre.

Al CONICET por la beca Fin de Doctorado, la cual me permitió completar la tesis sin necesidad de buscar otras oportunidades laborales.

Al Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) por facilitarme el espacio de trabajo necesario para realizar la Tesis.

A mis compañeros de laboratorio Yanina, Claudia, Camila, Laura, Javier, Juan, Julia con los cuales compartí mates y tardes de charlas, y a Nanci, especialmente, que llevó mis muestras a Institutos Internacionales para su caracterización.

A mis padres que acompañaron mi educación y que sin ellos hoy no tendría el título de la carrera.

A mi compañero de vida, Camilo que apoyó el proyecto, y me ayudó con nuestra familia (sin él hubiera sido imposible completar la Tesis).

Al Sr. Conrado Kiener por facilitarme un árbol de Moringa para mis primeras experiencias (año 2012), cuando estaba a punto de perder las esperanzas porque no conseguía árboles de esta especie en la provincia.

Un especial agradecimiento a la Cooperativa Moringa Incluye, a cargo del Sr. Carlos Brizuela, que me consiguió árboles de mayor edad.

Agradezco también al personal del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X. Lamarx de la Universidad Nacional de Córdoba, donde se realizaron las observaciones de las muestras en el microscopio electrónico de barrido (SEM).

## RESUMEN

La creciente demanda de biomasa forestal ha motivado el cultivo de plantaciones forestales de corta rotación en países desarrollados y en desarrollo. La *Moringa oleifera* se conoce comercialmente por el valor nutricional de sus hojas, tallos, flores y semillas para consumo humano y animal. Esta especie es de rápido crecimiento (10 a 12 m de altura y 20-40 cm de diámetro en la madurez, 12 años) y se adapta a un amplio rango de suelos. Actualmente se cultiva en Sudamérica. La incorporación de esta especie como cultivo forestal en los sistemas silvo-pastoriles de Misiones permitiría el uso de las semillas y hojas como forraje y como productos medicinales/alimentos de bajo costo, obteniendo una mejor rentabilidad de los productores y mayor sustentabilidad de la actividad. Existen pocos antecedentes del uso de *Moringa oleifera* como materia prima para la producción de papel/cartón o sobre el fraccionamiento de sus componentes químicos para obtener subproductos de mayor valor agregado, de allí la importancia de este estudio.

La hipótesis de trabajo es que se pueden valorizar recursos lignocelulósicos no tradicionales como la *Moringa oleifera*, aprovechándolos integralmente mediante la utilización de procesos de fraccionamientos eficientes, económicos y de baja contaminación. El objetivo general de este estudio es obtener otros productos, diferentes a los que surgen de la cosecha de hojas y semillas, como celulosa, hemicelulosas y lignina, para su aprovechamiento en biorrefinerías.

La *Moringa oleifera* es una madera con una densidad básica significativamente baja si la comparamos con especies utilizadas como materia prima en la industria de pulpa y papel. Las fibras son significativamente anchas en el centro y de paredes delgadas que colapsan fácilmente en forma de cintas. La longitud y el ancho promedio de fibra en una madera de 8 años de edad es 1,06 mm y 73,5  $\mu\text{m}$  (espesor de pared: 4,19  $\mu\text{m}$ ), respectivamente. El análisis de los índices de calidad de pulpa permite señalar que esta madera producirá pulpas con una buena capacidad de enlace fibra-fibra debido a la colapsabilidad de las mismas, pero con pobres resistencias.

De acuerdo a los resultados del análisis de los componentes estructurales de la madera de *Moringa oleifera* se recomienda una extracción en agua caliente como el primer paso del fraccionamiento, debido al alto contenido de extractivos. Para la madera de 8 años, el almidón es el componente principal de los extractos, el 12,44% de la madera total, siendo

una fuente importante de azúcares fermentables (1G bioetanol, ácido láctico, ácido succínico, otros). El contenido de hemicelulosas es de 12,4%, mayoritariamente xilanos (8,0% sobre madera total) y el contenido de lignina es de 20,4% sobre madera total. La madera de 8 años fue sometida a un tratamiento previo de agua caliente para la eliminación de extractivos, luego se sometió a un pulpado a la soda-AQ, para evaluar esta pulpa como una fuente alternativa para la industria de la pulpa y el papel, y también para valorar su potencial para la micro y nanofibrilación. Las propiedades físicas y mecánicas de esta pulpa se determinaron mediante procedimientos de laboratorio estandarizados y se compararon con las propiedades de una pulpa del *Eucaliptus grandis* obtenida en las mismas condiciones.

Los resultados confirmaron el análisis de los parámetros biométricos, las propiedades mecánicas de la pulpa son muy inferiores comparadas con las propiedades de las hojas elaboradas a partir de una pulpa del *Eucaliptus grandis*. Sin embargo, el alto contenido de alfa celulosa hace que *Moringa oleifera* sea una materia prima interesante para la producción de pulpa para disolver.

La madera de *M. oleifera* se caracteriza por una baja velocidad de deslignificación en el pulpado a la soda-AQ y la pulpa obtenida presenta un alto contenido de finos respecto de la madera de *E. grandis*. Esta pulpa se podría utilizar, en la fabricación de papeles de impresión y escritura, como componente de empastes conteniendo otro tipo de fibras para mejorar la resistencia del rasgado del producto final (por ejemplo, pulpa de fibra larga).

La pulpa marrón se empleó para la obtención de celulosa microfibrilada mediante tratamientos mecánico y celulosa nanofibrilada mediante la combinación de un pretratamiento de oxidación TEMPO seguido de un tratamiento mecánico. En las imágenes obtenidas con microscopía electrónica se observaron fibrilas de dimensiones nanométricas. La celulosa microfibrilada se utilizó como refuerzo de papeles de fibra larga y fibra corta. El refuerzo con 5% en peso de celulosa microfibrilada mejoró las propiedades físicas y mecánicas en papeles elaborados con fibras corta.

La madera de *M. oleifera* fue sometida a dos estrategias de fraccionamiento aplicando el concepto de biorrefinerías, AC/DS/DO y AC/HT/DS/DO. La pulpa obtenida mediante un fraccionamiento secuencial AC/HT/DS/DO tiene potencial para la producción de pulpa de disolución, alcanzando valores de  $\alpha$ -celulosa, solubilidad en álcali y viscosidad similares a los de pulpas de disolución comerciales.



La pulpa del fraccionamiento secuencial AC/DS mostró significativo potencial para la producción de azúcares fermentables mediante hidrólisis enzimática, alcanzando un rendimiento del 97% a las 72 horas.

Las ligninas del licor de la etapa de DS pueden ser recuperadas con rendimientos entre 68-79%. La lignina de la secuencia AC/HT/DS presenta una pureza elevada (99,98%) pero es menos reactiva, por lo que se necesitaría una modificación de su estructura química para tener un uso potencial como reemplazo del fenol en resinas fenol formaldehído. La lignina también podría utilizarse como combustible para satisfacer la demanda de calor y energía del esquema de biorrefinería propuesto.

Se concluye que se pueden obtener otros productos de la *Moringa oleifera* en un esquema de biorrefinería, diferentes a los que surgen de la cosecha de hojas y semillas. La secuencia de fraccionamiento AC/HT/DS/DO es la estrategia que presenta una mayor cantidad de productos valorizables (63% del material de partida): pulpa de disolución, lignina técnica, almidón, azúcares hemicelulósicos (xilosa principalmente), ácido acético y furfural. La xilosa podría utilizarse como materia prima para la producción de furfural o xilitol.

**Palabras-claves:** *Moringa oleifera*, caracterización morfológica, composición química, biorrefinería, fraccionamiento, celulosa microfibrilada, celulosa nanofibrilada, pulpa para disolver.

## ABSTRACT

The growing demand of forest biomass has motivated the crop of short-rotation forest plantations in developed and developing countries. *Moringa oleifera* is commercially known due to the nutritional value of its leaves, stems, flowers, and seeds for human and animal consumption. It is a fast-growing species (high: 10 to 12 m, diameter: 20-40 cm at maturity, 12 years) and it is adapted to a wide range of soils. It is currently grown in South America. The integration of this species as a forest crop in the silvopastoral systems of Misiones would allow the use of seeds and leaves as fodder and as low-cost medicinal products/food, obtaining better profitability of the producers and greater sustainability of the activity. There are few references of the use of *Moringa oleifera* as a raw material for the paper/cardboard production or the fractionation of its chemical components to obtain by-products of higher added value, hence the importance of this study.

The hypothesis is that non-traditional lignocellulosic resources such as *Moringa oleifera* can be valorized, taking full advantage of them through the use of efficient, economical and low pollution fractionation processes. The general objective of this study is to obtain other products, different from the harvest of leaves and seeds, such as cellulose, hemicellulose, and lignin, for their use in biorefineries.

*Moringa oleifera* is a wood with a significantly low basic density compared to species used as a raw material in the pulp and paper industry. The fibers are significantly wide and thin walls that easily collapse in the form of ribbons. The average length and width of fiber in an 8-year-old wood is 1.06 mm and 73.5  $\mu\text{m}$  (wall thickness: 4.19  $\mu\text{m}$ ), respectively. The analysis of the pulp quality indexes indicates that this wood will produce pulps with a good fiber-fiber bonding capacity due to their collapsibility but with poor resistance.

Based on the results of the analysis of the structural components of the wood of *Moringa oleifera*, an extraction in hot water is recommended as a first step of the fractionation, due to the high extractives content. For 8-year-old wood, starch is the main component of the extracts, 12.44% of the total wood, being an important source of fermentable sugars (1G bioethanol, lactic acid, succinic acid, others). The hemicellulose content is 12.4%, mostly xylans (8.0% on total wood) and the lignin content is 20.4% on total wood.

The 8-year-old wood was pretreated by hot water for the extraction of the extracts, and then it was deslignified by soda-AQ pulping to evaluate this pulp as an alternative source

for the pulp and paper industry, and also to assess its potential for micro and nanofibrillation.

The physic-mechanical properties of the pulp were determined using standardized laboratory procedures and compared with the *Eucalyptus grandis* pulp obtained under the same conditions.

These results confirmed the analysis of the biometric parameters, the mechanical properties of the pulp are lower compared to the properties of the handsheet made with *Eucalyptus grandis* pulp. However, the high alpha-cellulose content showed that *Moringa oleifera* is an attractive raw material for dissolving pulp production.

The wood of *M. oleifera* is characterized by a low delignification rate in the soda-AQ pulping, and the pulp obtained has a high fines content concerning *E. grandis* wood. This pulp could be used, in the printing and writing papers manufacture, as a component of blends containing other types of fibers to improve the tear strength of the final product (for example, long fiber pulp).

Unbleached pulp was used to obtain microfibrillated cellulose by mechanical treatments and nanofibrillated cellulose by combining a TEMPO oxidation pretreatment followed by mechanical treatment. In the images obtained with a scanning electron microscopy, were observed fibrils of nanometric dimensions. Microfibrillated cellulose was used as a reinforcement for long fiber and short fiber papers. The reinforcement (5% wt of microfibrillated cellulose) improved the physic-mechanical properties of the short fiber handsheet.

*M. oleifera* wood was subjected to two fractionation strategies applying the concept of biorefineries, AC/DS/DO and AC/HT/DS/DO. The pulp obtained by sequential fractionation AC/HT/DS/DO has the potential for the dissolution pulp production, reaching values of  $\alpha$ -cellulose, alkali solubility and a viscosity similar to the commercial dissolution pulps.

The pulp of the sequential fractionation AC/DS showed significant potential for the fermentable sugars production by enzymatic hydrolysis, reaching a yield of 97% at 72 hours. The lignin from the liquor of the DS stage can be recovered with yields between 68-79%. Lignin from AC/HT/DS stage sequence has a high purity (99.98%) but is less reactive, so a modification of its chemical structure would be needed to improve its potential as a replacement for phenol in phenol formaldehyde resins. Lignin could also be used as fuel to provide heat and energy demand of the proposed biorefinery scheme.

It is concluded that other products from *Moringa oleifera* can be obtained in a biorefinery scheme, different from those that arise from the harvest of leaves and seeds. The AC/HT/DS/DO fractionation sequence is the strategy that presents a higher quantity of recoverable products (63% of the initial material): dissolution pulp, technical lignin, starch, hemicellulosic sugars (mainly xylose), acetic acid and furfural. Xylose could be used as raw material for the production of furfural or xylitol.

**Keywords:** *Moringa oleifera*, morphological characterization, chemical composition, biorefinery, fractionation, microfibrillated cellulose, nanofibrillated cellulose, dissolving pulp.

## ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	i
<b>RESUMEN</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>ÍNDICE</b> .....	ix
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xiii
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	xvii
<b>LISTA DE ANEXOS</b> .....	xix
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	xx
<b>HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	1
1. Planteamiento del problema .....	1
2. Hipótesis .....	4
3. Justificación y delimitación de la investigación .....	4
4. Objetivos .....	5
4.1 Objetivo general .....	5
4.2 Objetivos Específicos .....	5
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	6
1. Importancia ambiental y económica de la biomasa forestal .....	6
1.1 Argentina .....	7
1.2 Misiones .....	8
2. <i>Moringa oleifera</i> .....	12
2.1 Cultivo .....	17
2.2 Control .....	18
2.3 Plagas que afectan .....	18
3. Composición química y estructura de los materiales lignocelulósicos .....	18
3.1 Celulosa .....	19
3.2 Hemicelulosas .....	19
3.3 Lignina .....	20
3.4 Extractivos .....	20
3.5 Estructura de la pared fibrilar .....	21
4. Biorrefinerías .....	22
5. Fraccionamiento de los materiales lignocelulósicos .....	24
5.1 Fracción de hemicelulosas .....	24

5.1.1	Autohidrólisis .....	25
5.1.2	Explosión de vapor.....	25
5.1.3	Hidrólisis ácida.....	26
5.1.4	Hidrólisis enzimática.....	26
5.2	Fracción de celulosa .....	27
5.2.1	Pulpa celulósica.....	27
5.2.2	Pulpa para disolver .....	29
5.2.3	Celulosa microfibrilada y nanocelulosa .....	29
5.3	Fracción lignina.....	30
5.4	Fracción extractivos.....	31
6.	Procesos mecánicos de obtención de celulosa micro-nanofibrilada. ....	32
6.1	Obtención de celulosa fibrilada .....	32
6.2	Obtención de celulosa micro-nano fibrilada.....	33
6.2.1	El homogeneizador.....	33
6.2.2	El microfluidizador.....	34
6.2.3	Molino de molienda ultrafina (Supermasscolloider).....	34
6.2.4	Otros tratamientos de desestructuración de la pared fibrilar.....	34
6.3	Pretratamiento químico de obtención de celulosa micro-nano fibrilada. ....	35
6.4	Caracterización de la celulosa nano-micro fibrilada.....	36
	<b>MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
1.	Recopilación bibliográfica. ....	40
2.	Obtención y preparación de la muestra de madera de <i>Moringa oleifera</i> . ....	40
3.	Caracterización física y química .....	40
3.1	Caracterización física .....	40
3.2	Caracterización química .....	41
4.	Caracterización morfológica .....	42
4.1	Observación de cortes histológicos.....	42
4.2	Parámetros biométricos .....	42
4.3	Relaciones biométricas para evaluación de la aptitud papelera .....	42
5.	Estrategias de procesos de fraccionamiento químico.....	43
5.1	Estrategia de fraccionamiento AC/DS-AQ: Obtención de pulpa marrón.....	44
5.2	Estrategia de fraccionamiento AC/DS .....	45
5.3	Estrategia de fraccionamiento AC/HT/DS .....	45

6. Potencialidad de la pulpa deslignificada para hacer papel.....	45
7. Potencialidad como material para micro-nanocelulosa.....	46
7.1 Tratamiento preliminar de las fibras en un refinador de laboratorio PFI.....	46
7.2 Obtención de lignocelulosa microfibrilar a partir de un equipo de alto esfuerzo de corte .....	47
7.3 Obtención de lignocelulosa microfibrilar a partir de un refinador coloidal (RC) .....	48
7.4 Obtención de nanocelulosa mediante TEMPO .....	48
7.5 Caracterización de las fibras, micro-nanofibrilas por microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido, SEM.....	49
7.5.1 Preparación de muestras para observación en microscopio óptico.....	49
7.5.2 Preparación de muestras para observación en microscopio electrónico SEM.....	49
7.5.3 Obtención de imágenes con un microscopio óptico.....	50
7.5.4 Obtención de imágenes con un microscopio electrónico SEM.....	50
7.5.5 Valor de Retención de Agua WRV y WRV modificada.....	52
7.5.6 Caracterización de la celulosa micro-nano fibrilada obtenida por oxidación TEMPO: determinación de grupos ácidos carboxílicos.....	54
8. Potencialidad como pulpa para disolver .....	55
8.1 Determinación de $\alpha$ , $\beta$ y $\gamma$ - celulosa (norma TAPPI T203 cm-99).....	55
8.2 Viscosidad.....	56
8.3 Solubilidad en álcalis S <sub>10</sub> y S <sub>18</sub> .....	56
9. Potencialidad de los materiales pretratados para obtener azúcares fermentables mediante el tratamiento de hidrólisis enzimática .....	56
9.1 Determinación del rendimiento de hidrólisis enzimática.....	58
10. Obtención de lignina técnica .....	58
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>60</b>
1. Recopilación bibliográfica, accesos a la información disponible .....	60
2. Obtención de la muestra de madera de <i>Moringa oleifera</i> .....	60
3. Caracterización física y química .....	60
3.1 Caracterización física .....	60
3.2 Caracterización química .....	62
4.1 Cortes histológicos de la muestra de madera.....	65
4.2 Parámetros biométricos de la <i>Moringa oleifera</i> .....	67
4.3 Índices de calidad de pulpa para papel .....	69
4. Estrategia de fraccionamiento: Obtención de pulpa marrón .....	71

5.1	Ensayos preliminares de deslignificación .....	71
5.2	Estrategia de fraccionamiento: extracción con agua caliente y deslignificación con soda-AQ (AC/DS-AQ).....	72
5.3	Potencialidad como pulpa para hacer papel.....	74
5.4	Potencialidad para la producción de celulosa microfibrilada (CMF) y nanofibrilada (CNF). 79	
5.4.1	Tratamiento preliminar de las fibras en un refinador de laboratorio PFI.....	79
5.4.2	Fibrilación con un equipo de alto esfuerzo de corte .....	80
5.4.3	Fibrilación con un equipo refinador coloidal (RC).....	84
5.4.4	Fibrilación combinando un tratamiento químico TEMPO y acción mecánica con refinador coloidal .....	86
5.4.5	Valor de retención de agua (Técnica WRV y WRV modificada).....	88
5.4.6	Aplicación de las CMF como agente de resistencia en seco en papeles de base fibra corta..	89
5.4.7	Aplicación de las CMF para mejorar la resistencia en seco en papeles de base fibra larga.....	90
5.	Estrategia de fraccionamiento AC/DS y AC/HT/DS .....	91
6.1	Potencialidad de la fracción celulósica como pulpa para disolución .....	93
6.1.2	Caracterización de las pulpas para disolver .....	95
6.2	Potencialidad de las fracciones sólidas para la obtención de azúcares fermentables.....	97
6.3	Potencialidad de las ligninas técnicas obtenidas de los licores de la deslignificación .....	98
6.4	Productos obtenidos en la estrategia AC/HT/DS/DO.....	100
	<b>CONCLUSIONES</b> .....	102
	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	107
	<b>ANEXOS</b> .....	123
	<b>PROYECTOS DONDE SE DESARROLLO LA PRESENTE TESIS DOCTORAL</b> .....	131



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Porcentajes de publicaciones de Moringa oleifera en Scopus hasta 2019 (49).....	4
Figura 2: Géneros y superficies forestadas en la Provincia de Misiones al año 2010 (59) .....	9
Figura 3: Zonas agroeconómicas homogéneas en la Provincia de Misiones (CNA 2002) (63) .....	10
Figura 4: Obtención de los diferentes productos de las diferentes partes de la MO. Adaptación de varios trabajos (5, 8 - 9, 25, 65) .....	13
Figura 5: Distribución natural de la Moringa oleifera según Parrota (1993) (25) .....	13
Figura 6: Distribución de las especies de moringa en el mundo oriental según Olson (1999) (66) .....	14
Figura 7: Distribución de la Moringa oleifera en el mundo extraídos de los datos de la biodiversidad al año 2019 (69) .....	15
Figura 8: Molécula de glucosa y fragmento de la molécula de celulosa (96) .....	19
Figura 9: Hemicelulosas, molécula de xilano (latifoliada) (95, 98) .....	19
Figura 10: Molécula de lignina (99) .....	20
Figura 11: Esquema de la desestructuración de la madera. Adaptación de varios trabajos (102 - 103) .....	21
Figura 12: Diagrama de flujos modelo de una biorrefinería de segunda generación para .....	23
Figura 13: a) Equipo de laboratorio PFI, b) ubicación de la pulpa dentro de la carcasa, c) barras y carcasa y c) esquema del movimiento del rotor dentro de la carcasa .....	33
Figura 14: Equipos más utilizados para la fabricación de celulosa microfibrilada mediante tratamiento mecánico. “Microfluidizador: patente de los Estados Unidos Matsuda. Ueno, y Hirose (2001)”, (Extraída y modificada de (141)) .....	34
Figura 15: Esquema de oxidación mediada por TEMPO en la celulosa (144) .....	36
Figura 16: Etapas para la obtención de las diferentes fracciones a partir del aserrín de MO... 41	
Figura 17: Estrategias de fraccionamiento aplicado a madera de MO y EG, detalles de las condiciones de tratamiento en cada etapa, obtención de las fracciones mayoritarias mediante diferentes tratamientos en la madera .....	44
Figura 18 : Equipo de alto esfuerzo de corte marca Mika .....	47
Figura 19: Equipo de refinación coloidal .....	48
Figura 20: Microscopio óptico (a), porta objeto o slide (b) y soporte para almacenar muestras (c) .....	50

Figura 21: Equipo de microscopía electrónica SEM (a), pin stub (b), Porta muestras (c) y entrada de muestras al equipo SEM (c) .....	51
Figura 22: Imagen de MO microfibrilada obtenidas en un microscopio SEM, Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X. Lamarx Famac-UNC .....	52
Figura 23: Izquierda (a): Esquema del sistema de centrifugación, A: tubo centrifugación, B: cilindro de ajuste, C: cilindro separador, D: malla de acero inoxidable, E: papel de filtro / membrana, F: papel absorbente, G: muestra de nano/microfibras extraída de (146). Derecha (b y c), componentes del sistema utilizado en el laboratorio del PROCYP .....	53
Figura 24: Curva de Titulación conductimétrica para la muestra de M. oleifera .....	54
Figura 25: Condiciones de las etapas de Oxígeno .....	55
Figura 26: Materiales que fueron sacarificados mediante hidrólisis enzimática .....	57
Figura 27: a) Erlenmeyer con muestras para ser hidrolizadas, b) baño térmico, y c) muestras extraídas para evaluar azúcares a diferentes horas .....	58
Figura 28: Esquema experimental de la precipitación de la lignina.....	59
Figura 29: Tronco principal de árbol de 3 años antes y después de ser talado, identificación del tronco y ramas, rodajas del tronco .....	61
Figura 30: Tronco principal de árbol de 8 años; rodajas, chips y corteza.....	61
Figura 31: Determinación de densidad de la madera (norma TAPPI T 258 om-94).....	62
Figura 32: Cortes transversales de la madera de Moringa oleifera (objetivos 4X, 10X y 20X).....	65
Figura 33: Cortes tangenciales de la madera de Moringa oleifera (objetivos 4X, 10X y 20X) .....	65
Figura 34: Cortes radiales de la madera de Moringa oleifera (objetivos 4X, 10X y 20X).....	66
Figura 35: Imágenes de microscopía óptica de fibras (a, b) (objetivo 4X). Extremos de fibras (f, h, i, y k) y elementos del vaso (c, d, e, g y j), (objetivo 20X) .....	67
Figura 36. Determinación del ancho de fibra (W), ancho de lumen (l) y espesor (w) promedio de una fibra de Moringa oleifera .....	68
Figura 37: Distribución de longitud de fibra de Moringa oleifera de 3 y 8 años.....	69
Figura 38: Hoja elaborada a partir de fibras de Moringa oleífera. Imagen obtenida en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX-UNC)....	71
Figura 39: Fracciones de pulpa de MO obtenidas a partir de la clasificación Bauer McNett (R30, R50; R100 y R150) observadas a través de un microscopio óptico (4X) .....	73

Figura 40: Evolución de la resistencia al drenaje ( $^{\circ}$ SR) con el número de vueltas en refinador aplicadas a las pulpas marrones de MO y EG .....	75
Figura 41: Evolución de las propiedades físico-mecánicas de los papeles elaborados a partir de la pulpa marrón de MO y EG con el grado de refinado ( $^{\circ}$ SR) .....	75
Figura 42: Gráfico de las respuestas a la explosión, elongación, tracción y TEA de los papeles elaborados a partir de las pulpas marrones de MO (rojo) y EG (azul) .....	76
Figura 43: Gráfico de las respuestas a la resistencia al rasgado de los papeles elaborados a partir de las pulpas de MO (rojo) y EG (azul) .....	77
Figura 44: Gráfico de respuestas a la resistencia al paso del aire de los papeles elaborados a partir de pulpas de MO y EG .....	77
Figura 45: Gráfico del I. Rasgado vs. I. Tracción de la MO y EG .....	78
Figura 46: Tratamientos empleados en la nano - microfibrilación de la pulpa marrón de AC/DS-AQ.....	79
Figura 47: Imagen de fibras y vasos de las pulpas sin refinar. a) EG y b) MO .....	80
Figura 48: Imagen de fibras de las pulpas refinadas a 70 $^{\circ}$ SR, a) EG y b) MO .....	80
Figura 49: Imágenes de la evolución del microfibrilado de EG durante 1h.....	81
Figura 50: Imágenes de la evolución del microfibrilado de MO durante 1h .....	82
Figura 51: Imagen obtenida de MO con Microscopio Electrónico SEM, Marca: Jeol Modelo: 5800LV - UNNE- Corrientes.....	82
Figura 52: Imagen film MO 60min (equipo de alto esfuerzo de corte), cinta gráfico, recubrimiento Au. Lab. Mic. Elect. y Anal. Rayos X Lamarx. Córdoba - Argentina.....	82
Figura 53: Imagen film EG 60min (equipo de alto esfuerzo de corte), cinta gráfico, recubrimiento Au. Lab. Mic. Elect. y Anal. Rayos X Lamarx. Córdoba - Argentina.....	83
Figura 54: Volumen de sedimentación, después de 5 minutos de centrifugación, para las pulpas microfibriladas de MO y EG (izq. 500 rpm), (cen. 2000 rpm) y (der. 3000 rpm) .....	83
Figura 55: Imágenes de las pulpas de MO antes y después del tratamiento con refinador coloidal (RC), obtenidas con diferentes objetivos (4X, 20X, 40X y 100X) .....	84
Figura 56: Imágenes de las pulpas de EG antes y después del tratamiento con refinador coloidal (RC), obtenidas con diferentes objetivos (4X, 20X, 40X y 100X) .....	84
Figura 57: Imagen SEM de film MO 4h (refinador coloidal), recubrimiento Au. Instituto Pedro Nunes Led&Mat- Portugal.....	85

Figura 58: Imagen SEM de film EG 4h (refinador coloidal), recubrimiento Au. Instituto Pedro Nunes Led&Mat- Portugal.....	85
Figura 59: Imagen de los geles de celulosa de EG y MO obtenidos con tratamiento TEMPO y RC .....	87
Figura 60: Grafico de la viscosidad aparente de la suspensión de nanocelulosa de MO y EG al 0,5% de consistencia vs la velocidad de corte .....	87
Figura 61: Variación del valor de WRV con el tiempo de centrifugado (velocidad: 3400 rpm) .....	88
Figura 62: Propiedades físico-mecánicas de papeles de base fibra corta (BFC) con diferentes dosis 5 y 10% de CMF de MO y 10 % de CMF de EG.....	90
Figura 63: Propiedades físico-mecánicas de papeles de base fibra larga (BFL) con dosis de 2,5, 5,0 y 7,5 % de CMF de MO y CMF de EG .....	91
Figura 64: Esquema de las estrategias de fraccionamiento AC/ DS y AC/HT/DS.....	92
Figura 65: Aspecto y coloración de los chips de MO y de las muestras obtenidas en las etapas de tratamiento secuencial: a) Chips de MO, b) AC y c) AC/HT.....	92
Figura 66: Rendimiento de hidrólisis enzimática a las 3, 15, 24, 48 y 72 horas para glucosa.	98
Figura 67: Rendimiento de hidrólisis enzimática a las 3, 15, 24, 48 y 72 horas, para azúcares reductores totales .....	98
Figura 68: Lignina precipitada: a) a partir de AC/HT/DS, b) a partir de AC/DS.....	100
Figura 69: Esquema de los productos obtenidos a partir de 1 tonelada de chips de MO .....	101

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Caracterización de las Zonas Agroeconómicas Homogéneas (ZAH) de la Provincia de Misiones (CNA 2002) (63).....	11
Tabla 2: Aplicaciones de las diferentes partes de la planta de Moringa oleifera .....	17
Tabla 3: Dimensiones de micro y nano fibrilas de celulosa según diferentes autores ...	30
Tabla 4: Propiedades más destacadas de las celulosas fibriladas y los métodos de caracterización más avanzados adaptado y modificado de (145).....	37
Tabla 5: Clasificación de la relación de Runkel (101) .....	43
Tabla 6: Composición química de las maderas de 3 y 8 años sobre madera total (smt) y sobre madera extraída (sme).....	63
Tabla 7: Contenidos de alfa, beta y gamma celulosa expresados en base a los carbohidratos estructurales totales (holocelulosa) y en base a la madera extraída.	64
Tabla 8: Dimensiones de las fibras de las muestras de Moringa oleifera y otras especies de madera.....	68
Tabla 9: Índices de calidad de pulpa para papel.....	70
Tabla 10: Resultado de los tratamientos preliminares soda-AQ .....	72
Tabla 11: Rendimiento y cantidad material extraído en agua caliente (etapa AC) .....	72
Tabla 12: Resultados del pulpado soda-AQ .....	73
Tabla 13: Resultados del ensayo de clasificación de fibras en equipo Bauer - McNett.	73
Tabla 14: Resumen de los resultados del refinado de pulpas de Moringa oleifera (MO) y Eucalyptus grandis EG utilizando en refinador de laboratorio PFI.....	74
Tabla 15: Resultados del tratamiento con TEMPO y tiempo de desfibrado en RC de las pulpas de MO y EG .....	86
Tabla 16: Valor de Retención de Agua (WRV) de pulpas micro/nanofibriladas .....	89
Tabla 17: Rendimientos de etapa de fraccionamientos AC/DS/DO y AC/HT/DS/DO .	93
Tabla 18: Composición química de las fracciones sólidas obtenidas en los fraccionamientos.....	93
Tabla 19: Composición química de las fracciones líquidas obtenidas en las etapas AC y HT (% , s.m.i.).....	94
Tabla 20: Contenidos de alfa, beta y gamma celulosas de la fracción celulósica de los fraccionamientos AC/DS/DO y AC/HT/DS/DO (%) .....	95

Tabla 21: Características de las pulpas de disolución obtenidas con los fraccionamientos AC/DS/DO y AC/HT/DS/DO .....	96
Tabla 22: Características de pulpas de disolución de aserrín de Eucalyptus y de Bagazo obtenidas con una secuencia que incluye tratamiento hidrotérmico, deslignificación con soda-AQ, oxígeno, ozono y extracción alcalina (171).....	96
Tabla 23: Contenidos de alfa-celulosa, R18%, R10%, viscosidad y cenizas de pulpas de disolución que se comercializan en mercado .....	96
Tabla 24: Rendimientos de hidrólisis enzimática (HE) expresados en porcentajes sobre peso de glucosa (s.p.g) y sobre peso de carbohidratos totales (s.p.ct).....	97
Tabla 25: Rendimientos de precipitación y las características de las ligninas .....	99
Tabla 26: Características de ligninas técnicas .....	99

## LISTA DE ANEXOS

Anexo I: Resumen y poster presentado en el VIII Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICYP 2014. Medellín – Colombia 2014. **Caracterización química y morfológica de *Moringa oleifera* para su aprovechamiento en biorrefinerías. 1. Aptitud papelera.** Autores: Benitez, J.; Area, M.C.; Vallejos M. E.; Felissia F. E.

Anexo II: Resumen del trabajo presentado como disertante en el Seminario “Ciencia y Tecnología de Materiales lignocelulósicos” en el bloque I “Biorrefinería y tecnología química de materiales lignocelulósicos”. IX Jornadas Científico – Tecnológicas FCEQyN – UNaM, Posadas - Argentina 2015. ***Moringa oleifera*: Aprovechamiento del leño.** Autora: Benitez, J.

Anexo III: Resumen y poster del trabajo presentado en el IX Iberoamerican Conference on Pulp and Paper Research CIADICYP 2016. Helsinki – Finland, 2016. **Microfibrilated lignocellulose (MFLC) from Soda-AQ pulp de *Moringa oleifera* and *Eucalyptus grandis* by mechanical fibrillation.** Autores: Benitez, J.; Area, M.C.; Vallejos M. E.; Felissia F. E.

Anexo IV: Resumen y poster del trabajo presentado en el Workshop on Insights and Strategies Towards a Bio-Based Economy. Montevideo - Uruguay, 2016. **Application of MFLC from *Moringa oleifera* and *Eucalyptus grandis* in a brown kraft pine stock for linerboard.** Autores: Benitez, J.; Area, M.C.; Vallejos M. E.; Felissia F. E.

Anexo V: Resumen de la publicación en Revista de Ciencia y Tecnología perteneciente a la Universidad Nacional de Misiones. Misiones - Argentina, 2018. **Chemical characterization and morphology of *Moringa oleifera*'s wood as potential raw material for biorefineries.** Autores: Benitez, J.; Area, M.C.; Vallejos M. E.; Felissia F. E.

## LISTA DE ABREVIATURAS

- 1G: Primera generación  
2G: Segunda generación  
3G: Tercera generación  
AC: Agua caliente  
AQ: Antraquinona  
AS: Sulfito ácido  
BFC: Base fibra corta  
BFL: Base fibra larga  
CF: Coeficiente de flexibilidad  
CNA: Censo Nacional Agropecuario  
CNB: Celulosa nano bacteriana  
CNC: Celulosa nanocristalina  
CNF: Celulosa nanofibrilar  
cons.: Consistencia  
CR: Coeficiente de rigidez  
DC: Después de Cristo  
DP: *Degree of polymerisation* (grado de polimerización)  
DS: Deslignificación con Soda  
DS-AQ: Deslignificación con Soda-Antraquinona  
EAP's: Explotaciones agropecuarias  
Ec.: Ecuación  
ECF: *Elemental chlorine-free* (libre de cloro elemental)  
EG: *Eucalyptus grandis*  
FAO Stat: Base de datos de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura  
Fel.: Índice de Fieltrabilidad  
ha: Hectáreas  
hab.: Habitantes  
l: Diámetro o ancho de lumen de fibra  
L: Longitud de fibra  
LA: Ácido levulínico  
Lam.: Lamarck



CMF: Celulosa microfibrilada  
LK: Lignina Kraft  
LOS: Lignina organosolv  
LPB: Lignina del proceso de bioetanol  
LS: Lignosulfonato  
LSA: Lignina Soda-AQ  
M: Moringa  
MAGyP: Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca  
MLC: Material lignocelulósico  
MO: *Moringa oleifera*  
NEA: Nordeste argentino  
NOA: Noroeste argentino  
° SR: Schopper-Riegler  
PFI: Molino estándar de laboratorio  
PHK: Prehidrólisis Kraft  
Prom.: Promedio  
R: Relación de Runkel  
RC: Refinador coloidal  
RMP: Refiner mechanical pulping o pulpa mecánica refinada  
s/lim.: Sin límite  
SAGPyA: Secretaria de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos de la Nación  
SAyDS: Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable  
SEM: *Scanning Electron Microscope* (microscopio electrónico de barrido)  
SGWP: *Stone ground wood pulp* (pulpa mecánica a la piedra)  
sht.: Holocelulosa total  
sme: Sobre madera extraída  
smt: Sobre madera total  
Sup.: Superficie  
TMP: *Thermomechanical pulp* (Pulpa termomecánica)  
W: Diámetro o ancho de fibra  
w: Espesor de pared de fibra  
WRV: *Water retention value* (valor de retención de agua)  
ZAH: Zonas agroeconómicas homogéneas

## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 1. Planteamiento del problema

La creciente demanda de biomasa forestal para usos convencionales (industria forestal y como recurso energético), o no convencionales (nuevos materiales y alimentos) ha motivado el cultivo de plantaciones forestales de corta rotación en países desarrollados y en desarrollo (1–4). Este sistema consiste en la aplicación de prácticas silvícolas sostenibles a plantaciones de crecimiento rápido para producir biomasa leñosa, en tierras agrícolas o en tierras forestales fértiles pero degradadas, lo que permite optimizar, ambiental y económicamente, el uso de los recursos naturales. El material lignocelulósico se suele destinar a la construcción, producción de pulpa y papel, forraje y energía. La biomasa producida puede reemplazar a la de bosques naturales y así ayudar a su conservación (4).

La *Moringa oleifera* se caracteriza por el valor nutricional de sus hojas, semillas, tallos y flores para consumo humano y animal. Por ello, es cultivada en numerosos países en desarrollo como un recurso alimentario de bajo costo para prevenir la desnutrición y patologías asociadas a carencias de componentes dietarios esenciales (vitaminas y minerales) (5).

Se trata de una especie de rápido crecimiento, alcanzando 10 a 12 m de altura y 20-40 cm de diámetro en la madurez (6), que se adapta a un amplio rango de suelos sin requerimientos de fertilizantes naturales o químicos. Su cultivo aporta una elevada cantidad de nutrientes al suelo (7), además de protegerlo de factores externos como la erosión, la deshidratación y temperaturas elevadas (8–10). De acuerdo con las características de crecimiento del árbol, la región óptima para su cultivo comprende la Mesopotamia, la mitad de la superficie de las provincias de Formosa y Chaco, casi toda Santa Fe, gran parte de Buenos Aires y parte de Salta, con temperatura media anual superior a 12 °C y precipitación media anual mayor de 500 mm (11).

Las hojas y las semillas pueden ser utilizadas para la producción de suplemento para la alimentación humana y forraje animal (ganado, aves y cerdos) debido a su alto valor nutritivo (12 - 14). Su fruto es una vaina de 20 - 40 centímetros de largo por 2 - 3 cm de ancho que contiene semillas semicilíndricas, que en su madurez pueden llegar a contener hasta 40% de aceite (sobre peso seco). Este aceite es apto para consumo humano y está

compuesto principalmente de ácido oleico (70%) (15 - 17), lo cual hace que esta especie sea considerada como un importante recurso para la fabricación de biodiesel (17,18). Se ha encontrado que el polvo de las semillas disminuye la turbiedad de agua no potabilizada (18,19). Las semillas prensadas están compuestas de un polipéptido natural no tóxico que puede ser utilizado para adsorber y retener las sustancias volátiles (valiosa en la industria del perfume para estabilizar aromas) (20), para la sedimentación de partículas minerales y orgánicas en la purificación de agua potable, limpieza de aceite vegetal, o sedimentación de fibras en las industrias de jugos de frutas y cervecera (21). También se ha estudiado la extracción de antioxidantes naturales de sus hojas y tallos con potencial aplicación en las industrias alimentaria y farmacéutica (22), los extractos de sus hojas se han utilizado como inhibidores de bacterias y hongos, también contra el crecimiento de larvas de *Aedes Aegypti* (mosquito transmisor del dengue) (23).

Esta especie es originaria del sur del Himalaya, noreste de India, Pakistán, Bangladesh y Afganistán (8, 24) y actualmente se distribuye en América del Sur (Perú, Paraguay y Brasil) como un árbol ornamental y como cortina “verde” (5, 25). En Argentina, existen referencias de su cultivo en Catamarca (16) Chaco (26) y Misiones (27) para el aprovechamiento de las semillas. Este cultivo puede insertarse en los sistemas silvopastoriles como una alternativa para mejorar la rentabilidad de la tierra a través de la diversificación de la producción, con un impacto positivo sobre el uso del suelo y el medio ambiente. En la Provincia de Misiones se han desarrollado algunos sistemas foresto-ganaderos ubicados en el centro y norte de Misiones (28). La incorporación de esta especie como cultivo forestal brindaría la posibilidad de utilizar a las semillas y hojas como forraje y para la elaboración de productos de consumo humano de bajo costo, para mejorar la rentabilidad de los productores y la sustentabilidad de la actividad.

La industria forestal tiene a corto plazo opciones para desarrollar su enorme potencial para paliar el cambio climático. La biorrefinería es una oportunidad real para esta industria, ya que puede ayudar a mejorar la rentabilidad de las empresas. La biorrefinería ha sido también identificada como el más prometedor rumbo a la creación de una nueva industria doméstica. Esto ha llevado a intensificar el estudio de los materiales lignocelulósicos como materia prima alternativa renovable para la industria energética, de productos químicos, farmacéuticos y la fabricación de biomateriales, además de sus aplicaciones tradicionales como materia prima para energía, material de construcción, pulpa, papel y cartón.

Sin embargo, los productos industriales basados en la biomasa solo pueden competir con los productos petroquímicos si las materias primas son óptimamente explotadas. En este sentido, este trabajo propone el estudio de alternativas complementarias, tradicionales y no tradicionales para el uso del material fibroso del tronco de la *Moringa oleifera*, mediante procesos de pulpado para la producción de pulpa y mediante procesos de fraccionamiento para separar sus componentes (celulosa, hemicelulosas y lignina) con el fin de obtener subproductos de mayor valor agregado.

Para el fraccionamiento de materiales lignocelulósicos se han probado, entre otros, la autohidrólisis, la hidrólisis ácida con ácidos clorhídrico, sulfúrico (29 – 31) y fosfórico (32) a temperaturas de 230 – 280 °C (33) la extracción alcalina secuencial con hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno, y con ultrasonido (34), hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno, y procesos etanol-agua (35).

La revisión bibliográfica reveló la escasez de estudios sobre la estructura del leño de la *Moringa oleifera*, composición química y la morfología de sus fibras y sobre su aptitud papelera (27, 36 – 38) Aparentemente la composición química y características de sus fibras serían similares a las de los recursos fibrosos no madereros (39). Cobas *et al.*, estudiaron la aptitud papelera de *Moringa oleifera* y determinaron el contenido de celulosa (53,4%), lignina (17,7%) y la longitud promedio de fibra (0,78 mm) (27). Se han encontrado referencias sobre el pulpado soda-antraquinona de la madera que indican que estas pulpas serían aptas para papeles de ondular, embalajes (27), e impresión y escritura (36), mientras que la pulpa kraft poseería propiedades de resistencia comparables a las pulpas convencionales (38).

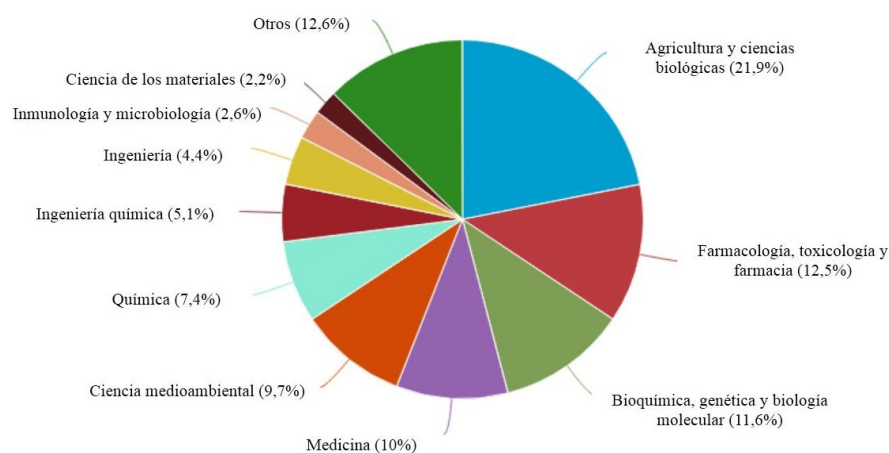
El grupo de trabajo inició investigaciones en 1996 en temas relacionados con fraccionamiento de materiales lignocelulósicos, separación de componentes de los licores residuales y aprovechamiento de subproductos, dando lugar a numerosas presentaciones y publicaciones. Se presentan aquí las más relacionadas con el tema actual (40 – 48).

En la Región del Noreste Argentino (NEA), la *Moringa oleifera* ha despertado un gran interés estos últimos años debido a sus propiedades nutritivas y medicinales, en la actualidad se está comercializando en Paraguay y Argentina, también se están exportando volúmenes importantes de hojas hacia países europeos.

A nivel mundial han crecido de manera exponencial las investigaciones sobre esta especie. Las principales áreas de publicación en revistas científicas, capítulos de libros e informes técnicos son sobre Agricultura y Ciencias Biológicas, luego encontramos

trabajos en el área de Farmacología y en tercer lugar las correspondientes a áreas involucradas con la Bioquímica, Genética y Biología molecular. Las investigaciones respecto a su uso en el área de la biorrefinería son prácticamente inexistentes.

La búsqueda en la base de datos Scopus usando “*Moringa oleifera*” como palabra clave resultó en 3184 documentos publicados a julio del 2019. Las principales áreas de estas publicaciones se presentan en la Figura 1.



**Figura 1: Porcentajes de publicaciones de *Moringa oleifera* en Scopus hasta 2019 (49)**

## 2. Hipótesis

La hipótesis de trabajo es que se pueden obtener productos de alto valor a partir de recursos lignocelulósicos no tradicionales como la *Moringa oleifera*, aprovechando integralmente estos materiales lignocelulósicos mediante la utilización de procesos de fraccionamientos eficientes, económicos y de baja contaminación.

## 3. Justificación y delimitación de la investigación

Pensando en una estrategia de crecimiento económico sostenible se resuelve de manera gradual reemplazar áreas de la economía convencional a una economía basada en el uso de biomasa como materia prima renovable y sostenible con sus principales pilares en la bioenergía, los biocombustibles y los bioproductos.

El cultivo de *Moringa oleifera* puede insertarse en sistemas agro-pastoriles como una alternativa para mejorar la rentabilidad de la tierra a través de la diversificación de la

producción, con un impacto positivo sobre el uso del suelo y el medio ambiente. El presente estudio consistió en la determinación de las características físicas y químicas del tronco de madera de MO y de la potencialidad de las diferentes fracciones de los componentes obtenidos.

#### **4. Objetivos**

##### 4.1 Objetivo general

Obtener otros productos, diferentes a los que surgen de la cosecha de hojas y semillas, como celulosa, hemicelulosas y lignina, a partir de un recurso de potencial desarrollo en la foresto-industria.

##### 4.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar química, física y morfológicamente la *Moringa oleifera*.
- Aplicar procesos de fraccionamiento aptos para latifoliadas para la obtención de los componentes mayoritarios del leño.
- Caracterizar la fracción celulósica obtenida del proceso de fraccionamiento y determinar su potencialidad como pulpa para papel, como pulpa de disolución y como material para la obtención de celulosa micro y nano fibrilada.

## MARCO TEÓRICO

### 1. Importancia ambiental y económica de la biomasa forestal

Entre las principales fuerzas que impulsan la economía mundial, se pueden citar: el crecimiento de la población, el desarrollo de los sistemas de producción y el crecimiento de la demanda de productos y alimentos. Desde hace 15 décadas, la economía mundial se basa en el uso del carbón y el petróleo como materia prima energética y para una gran variedad de productos. En las últimas tres décadas, se ha entrado en una nueva etapa en la que se plantea la utilización de materias primas renovables que permitan alcanzar un crecimiento económico más sostenible.

Un crecimiento económico sostenible requiere del uso de recursos sostenibles para la producción industrial, inversiones a largo plazo, seguridad ecológica, y perspectivas de vida y trabajo sostenibles para la sociedad. Los recursos fósiles (petróleo, gas natural, carbón, minerales) son considerados no sostenibles y su disponibilidad a largo plazo es cuestionable. Por esto, desde diversos ámbitos (industrial, académico y gubernamental) se vienen estudiando estrategias para reducir el consumo de estos recursos. Una estrategia plantea la conversión gradual de ciertas áreas de la economía convencional a una economía basada en el uso de la biomasa como materia prima renovable y sostenible con sus principales pilares en la bioenergía, los biocombustibles y los bioproductos.

La biomasa forestal y su uso ocupan un lugar central en toda discusión sobre un futuro económico sostenible (50). La biomasa forestal contribuye al mantenimiento de las condiciones de vida en el planeta, con un rol de importancia para solucionar algunos problemas relacionados al medioambiente, como el efecto invernadero y el cambio climático, la disminución de la capa de ozono, como así también tienen una función importante en el ciclo hidrológico, la pureza del agua, la fertilidad de los suelos y la conservación de la biodiversidad (51).

En América Latina, en estos últimos años, se perdieron millones de hectáreas de bosques, la principal causa de la deforestación fue la conversión de los bosques a tierras de pastoreo y cultivables (50).

Algunos de los desafíos que hoy debe afrontar el sector forestal están relacionadas a la sustentabilidad de la producción foresto industrial, la competitividad internacional, la mejor calidad de vida de los trabajadores forestales, de sus familias y las personas que habitan en el medio rural (52). En el caso de los bosques nativos, en su mayoría,

degradados y bajo proceso de deforestación, los desafíos principales están relacionados con el ordenamiento y la perpetuidad de los productos forestales (maderables y no maderables) y la preservación y cuidado de los servicios ambientales (53).

### 1.1 Argentina

En 2013, se estimaba que la superficie de bosque nativo en Argentina era alrededor de 33 millones de hectáreas, mientras que de bosques cultivados alcanzaban a casi 1,2 millones de hectáreas (53). Entre los bosques cultivados predominan forestaciones de especies de pino, eucalipto, sauce y álamo, el 80% de las cuales se concentran en la Mesopotamia y el Delta del río Paraná (53 - 54). La política forestal de nuestro país depende de dos organismos: (i) la Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable (SAyDS) encargada de los bosques nativos, y (ii) el Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca (MAGyP) a cargo de las plantaciones forestales. De acuerdo a las gestiones políticas de cada gobierno, muchas veces se fomenta la instalación de plantaciones forestales mediante subsidios económicos y beneficios fiscales, a través de la Ley N 26.432, por ejemplo se benefició en el año 2013 a 34.000 productores tanto pequeños como medianos y grandes de todo el país que entre plantaciones y tareas silvícolas alcanzaron a una superficie de 645.000 ha (53). El Plan Argentina 2020 proponía alcanzar una superficie de 2 millones de ha, de acuerdo a la cifra anterior se debería tener un ritmo de forestación de 100.000 ha/año (53). Este tipo de crecimiento presenta un verdadero desafío y hasta la fecha no se ha llegado a la cifra deseada.

Originalmente Argentina tenía una superficie de 106 millones de ha de bosques nativos, correspondientes a diferentes regiones fitogeográficas, (Selva Misionera en el NEA, las Yungas en el NOA, el Parque Chaqueño en el Norte- Centro y los Bosques Subantárticos en el Sur), dos terceras partes de dicha superficie se han convertido a otras actividades. La Ley Nacional N 26.331 fue sancionada para realizar el ordenamiento territorial de los bosques nativos, mediante esta ley se crea un el Programa de Conservación de los Bosques Nativos, en el marco del manejo forestal sustentable cuya finalidad era categorizar en tres ecosistemas forestales según su “valor de conservación”. El país cuenta, aproximadamente, con 33 millones de ha de bosques nativos, de las cuales 25 millones de ha está en condiciones de manejo forestal sustentable, 2 millones de ha en condiciones para Conservación y Conversión y 6 millones de ha en condiciones de Preservación (Parques y Reservas) (51).

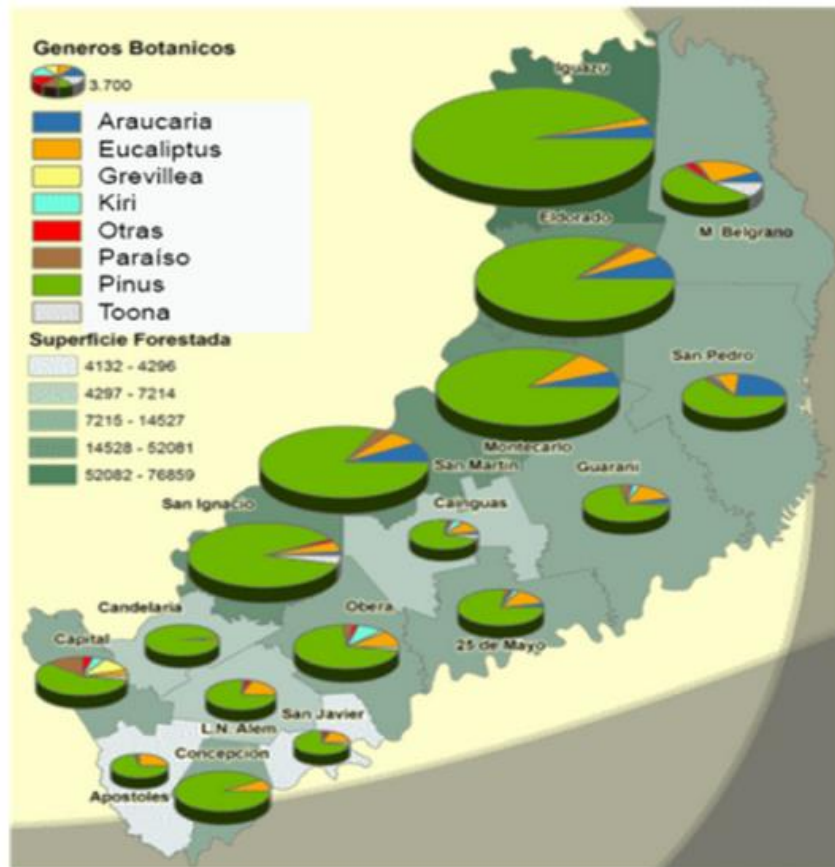


## 1.2 Misiones

Las Plantaciones Forestales en Misiones, de acuerdo a los informes obtenidos de la SAGPyA y otras fuentes de consulta, alcanzaban una superficie de casi 390.000 ha en el año 2002. La provincia de Misiones es una de las provincias con mayor forestación del país por la presencia del monte nativo y el bosque implantado (55). Los bosques naturales e implantados son fuentes de materias primas para productos a base de madera y pulpas celulósicas, que son empleadas principalmente en la construcción de viviendas, tablas para diferentes usos, pulpa para papel de impresión y escritura y embalaje, entre otros. La cadena foresto-industrial del país comprende al sector forestal primario nativo y de implantación que están relacionados a la producción de semillas, plantines, implante, servicios forestales, subproductos. Además, incluye a las actividades industriales para la transformación física y química de la madera (53, 56).

La diversificación de las actividades productivas es una estrategia, para enfrentar la variabilidad climática y los cambios en los precios de los cultivos comerciales. Para esto, los colonos deben generar varias fuentes de ingresos, diversificando sus cultivos y/o incorporando otras actividades productivas. En las últimas décadas se hicieron varios intentos para la introducción de nuevos cultivos en las chacras, pero muchos fracasaron (frutas tropicales, hortalizas bajo cubierta, palmitos) o su desarrollo no llegó a compensar la reducción en los ingresos de los cultivos comerciales; un ejemplo de ello es el tung (*Aleurites fordii* Hemsl.), que se erradicó debido a su bajo precio (57).

Otras opciones en cambio tuvieron resultados positivos, entre las especies introducidas en la Argentina, son el eucalipto y el pino como reemplazo a las especies nativas en la obtención de madera de calidad; otras maderas exóticas que prosperan en la Provincia de Misiones son: paraíso (*Melia azederach* L.), kiri (*Paulonia tomentosa* (Thunb.) Steud.), toona (*Toona ciliata* M. Roem.) y grevillea (*Grevillea robusta* A. Cunn. ex R. Br.), que presentan madera de calidad aceptable en el mercado mundial. En la Figura 2 se puede observar la superficie plantada de cada especie en la provincia de Misiones (58).



**Figura 2: Géneros y superficies forestadas en la Provincia de Misiones al año 2010 (59)**

Uno de los grandes desafíos relacionados a la recuperación de terrenos degradados es el restablecimiento de un gran número de especies diferentes para aumentar la biodiversidad, esto es necesario ya que ayudan al cuidado del medio ambiente (60).

Un sistema silvopastoril se basa en el uso de la tierra y de tecnologías, donde se combinan la plantación de los árboles, arbustos, palmas y otros con cultivos (pasturas) y/o animales en la misma superficie de manejo, donde hay interacciones tanto ecológicas como económicas entre los diferentes componentes. Este tipo de sistemas tienen como objetivo implementar pautas de manejo que permitan lograr productos de mayor valor. En efecto, mientras que los sistemas forestales tienen por objetivo la obtención de mayor volumen por unidad de superficie, el sistema silvopastoril busca lograr árboles de mayor diámetro, lo cual es una característica que le otorga mayor calidad (61). Teniendo en cuenta el plan estratégico para el 2020, suponiendo que se mantenga constante la matriz productiva actual en Argentina, se estima que el sector estaría generando unos 97 mil puestos de trabajo adicionales (19,2 mil en Silvicultura, 28,6 mil en los Aserraderos y Plantas de Remanufactura y 49,2 mil en Pasta Celulósica). Esta proyección es conservadora ya que

supone que se mantendrá bajo el nivel de explotación del bosque y la madera (baja producción de pasta celulósica, sin aprovechamiento de residuos para generación de energía) y no considera la posibilidad de agregar más valor a la madera mediante la producción de mayor cantidad de remanufactura (62).

En la provincia de misiones de acuerdo al Censo Nacional Agropecuario (CNA) 2002, existen en la provincia un total de 27.995 explotaciones agropecuarias (EAP's) que ocupan una superficie de 2.067.804,8 ha. En cuanto a la tenencia de la tierra, el 78,5 % de las explotaciones se encuentra bajo el régimen de propiedad y el 16,5 % corresponde a ocupación: con permiso (11,7 %) y de hecho (4,7%) correspondiendo el 5 % restante a otros tipos y/o combinaciones. En referencia a la distribución de la tenencia, el 90,5 % de los productores (de hasta 50 ha) controlan el 25,4% de la superficie, mientras que el 1,5 % (EAP's de más de 1000 ha) poseen el 57 % de la superficie ocupada de la provincia (63).



Figura 3: Zonas agroeconómicas homogéneas en la Provincia de Misiones (CNA 2002) (63)

En base a los sistemas productivos predominantes se han definido cinco zonas agroeconómicas homogéneas (ZAH), como se observa en la Figura 3, cuyas principales

características se describen en la Tabla 1, elaborado en base a datos del Censos Nacional de Población y Vivienda 2001 y del Censo Nacional Agropecuario 2002 (62).

**Tabla 1: Caracterización de las Zonas Agroeconómicas Homogéneas (ZAH) de la Provincia de Misiones (CNA 2002) (63)**

ZAH	Departamentos	Principales características	
		Datos relevantes	Observaciones
1 Noroeste	Iguazú Eldorado Montecarlo	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <u>Población</u>: 168.338 hab., 79% urbana.</li> <li>▪ <u>Sup. Prom. EAP's</u>: 309 ha</li> <li>▪ 58% de las plantaciones forestales.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <u>Región Forestal</u>: 62% capacidad industrial del rubro; 2 grandes aserraderos, pastas celulósicas, tableros de partículas.</li> <li>▪ Concentra el 52% de la superficie de coníferas.</li> <li>▪ Empresas forestales, exportadoras, integradas verticalmente.</li> </ul>
2 Oeste	Lib. General San Martín San Ignacio	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <u>Población</u>: 97.478 hab., 38% rural.</li> <li>▪ 3.030 EAP's.</li> <li>▪ <u>Sup. Prom. EAP's</u>: 70 ha.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Zonas de chacras chicas capitalizadas y diversificadas.</li> <li>▪ <u>Industrias</u>: fécula de mandioca, yerba mate, té, mataderos, frigoríficos, aserraderos, faqueadoras, madera compensada, una papelera celulósica media.</li> </ul>
3 Noreste	Gral. Manuel Belgrano San Pedro Guaraní	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <u>Población</u>: 115.042 hab., 62% rural.</li> <li>▪ 8.808 EAP's. (883 s/lim. definidos).</li> <li>▪ <u>Sup. Prom. EAP's</u>: 68 ha</li> <li>▪ Ocupantes de tierras privadas: 1.428 en una superficie de 39.420 ha.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Zona de ocupación de hecho, minifundistas, de las últimas dos décadas.</li> <li>▪ Agricultura de subsistencia, tabaco, yerba mate, 31% stock bovino de misiones.</li> <li>▪ 60% de los parques naturales de la provincia.</li> <li>▪ Existen pocas industrias, las que se limitan a aserraderos y secaderos de yerba.</li> </ul>
4 Centro	25 de Mayo Caingúas Oberá San Javier L. N. Alem	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <u>Población</u>: 230.982 hab., 51% rural.</li> <li>▪ 11.970 EAP's.</li> <li>▪ <u>Sup. Prom. EAP's</u>: 37 ha.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Zonas de chacras chicas capitalizadas y diversificadas con suelos degradados, yerba mate, té, tabaco.</li> <li>▪ Se localizan Pymes ligadas al sector yerbatero y tealero, así como plantas de procesamiento de tabaco, de frutas cítricas y frigoríficos.</li> </ul>
5 Sur	Concepción Apóstoles Candelaria Capital	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <u>Población</u>: 353.682 hab., 92% urbana.</li> <li>▪ 2.348 EAP's.</li> <li>▪ <u>Sup Prom. EAP's</u>: 108 ha</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Chacras chicas, estancias ganaderas (29% stock bovino de Misiones) y recientemente forestaciones medianas y grandes.</li> <li>▪ Concentración de la capacidad molinera de yerba mate.</li> </ul>
Ciudad de Posadas		<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <u>Población</u>: 279.961 hab.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Centro de servicios.</li> <li>▪ Sin industrias derivadas de la actividad foresto - agropecuaria de la región.</li> </ul>

De acuerdo la Tabla 1, las zonas óptimas para plantar *Moringa oleifera* podría ser las zonas sur y noroeste ya que se encuentra el mayor porcentaje de ganado vacuno de la provincia, donde se podrían aprovechar sus semillas y follaje como alimento para animales. En la zona centro, su cultivo permitiría recuperar los suelos degradados y como es una zona con gran cantidad chacras pequeñas, la comercialización de sus semillas y follajes sería una opción más de ingreso, además de sus cultivos tradicionales.

## **2. *Moringa oleifera***

La *Moringa oleifera* Lam., conocida también como resedá, árbol de rábano (horseradish tree), drumstick tree, ángela, árbol de los espárragos, árbol de las perlas, árbol “ben” y por varios otros nombres (6, 25, 64 - 65), es el miembro más conocido de la familia de las *Moringácea* que contiene unas 13 especies. La *Moringa oleifera* (MO) es una latifoliada de tamaño mediano y crecimiento rápido ya que alcanza de 10 a 12 m de alto en su madurez (12 años) y de 20 a 40 cm de diámetro (9, 64). Tiene una copa abierta y abundante follaje, esparcida de ramas inclinadas y frágiles, las hojas son compuestas y están dispuestas en grupos de folíolos con cinco pares de estos, acomodados sobre el pecíolo principal y un folíolo en la parte terminal. En los folíolos se tiene láminas foliares ovaladas de 200 mm<sup>2</sup> de área foliar organizadas frontalmente entre ellas en grupos de 5 a 6. Las hojas compuestas son alternas tripinadas con una longitud total de 30 a 70 cm (9), el fuste es generalmente recto, de corteza gruesa y color grisáceo. Las flores son bisexuales con pétalos blancos, estambres amarillos, perfumadas. Los frutos se encuentran en cápsulas trilobuladas, dehiscentes (se abre al madurar para liberar las semillas) de 20 a 40 cm de longitud y contienen de 12 a 25 semillas por fruto. Las semillas son de forma redonda y color castaño oscuro con 3 alas blanquecinas (8). En la Figura 4 se observa sus características y los múltiples usos de cada parte del árbol, más adelante se detallará cada uso en particular.

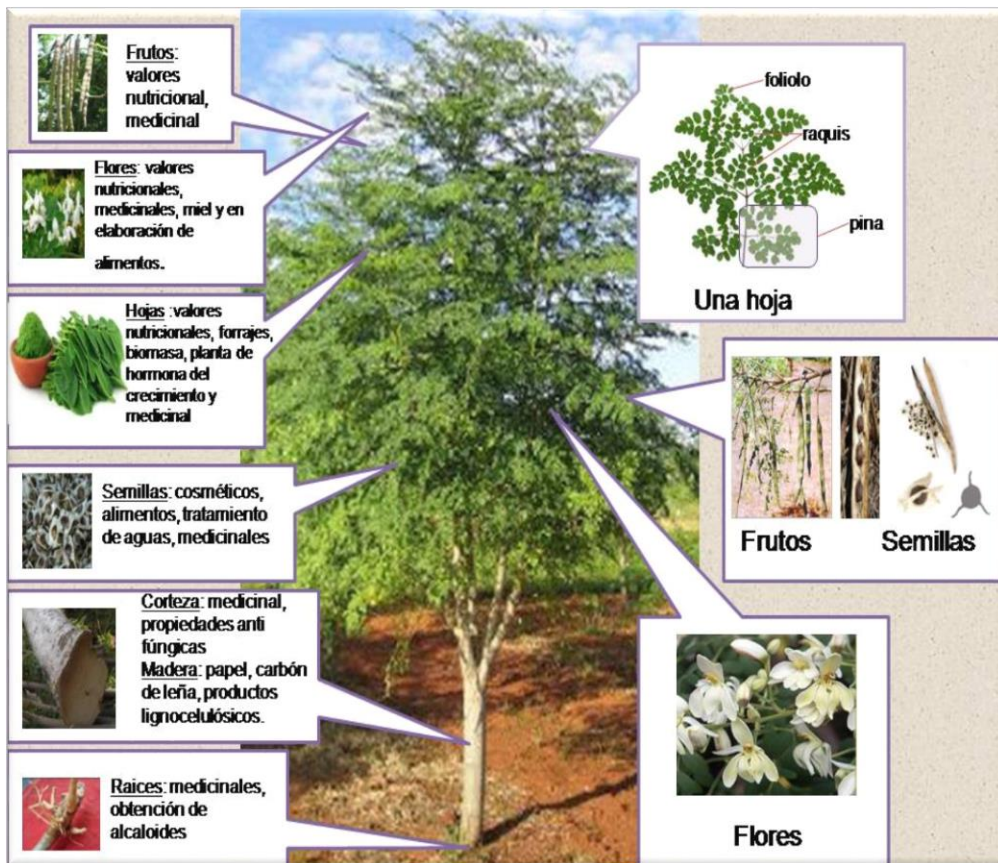


Figura 4: Obtención de los diferentes productos de las diferentes partes de la MO. Adaptación de varios trabajos (5, 8 - 9, 25, 65)

La moringa es originaria de las regiones que se encuentran al pie del Himalaya, en el sur de Asia, desde el noreste de Pakistán al norte del Estado Bengala Occidental en la India y noreste de Bangladesh (Figura 5), se encuentra comúnmente desde el nivel del mar hasta 1.400 m sobre este nivel, en las riberas de los ríos y arroyos (6, 65).

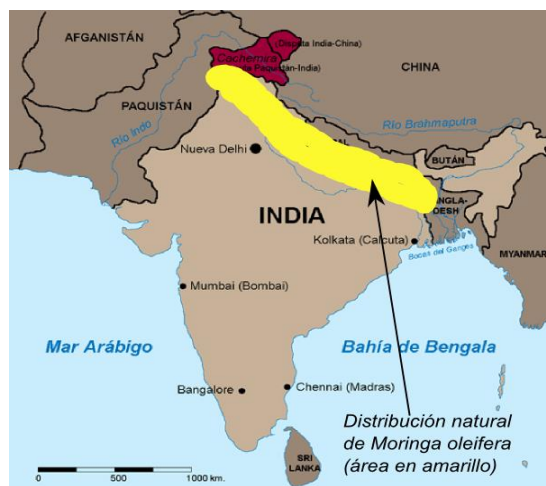
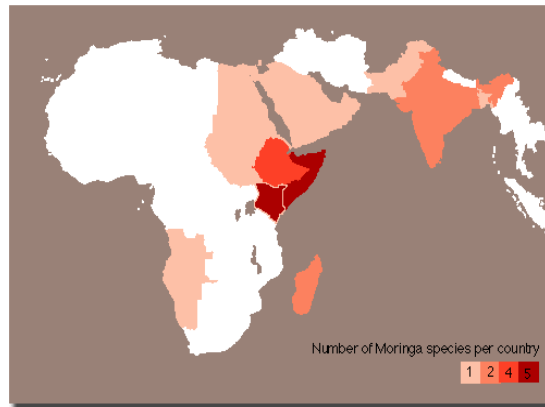


Figura 5: Distribución natural de la *Moringa oleifera* según Parrota (1993) (25)

Este género se distribuyó, en un primer momento, en el continente africano, la isla de Madagascar, y parte de Asia, incluyendo la Península Arábiga y la India. El color más suave, indica los países donde sólo crece una especie del género *Moringa*, mientras que los tonos más oscuros muestran los países con dos, cuatro o cinco especies, como indica la leyenda de la Figura 6 (66).



**Figura 6: Distribución de las especies de moringa en el mundo oriental según Olson (1999) (66)**

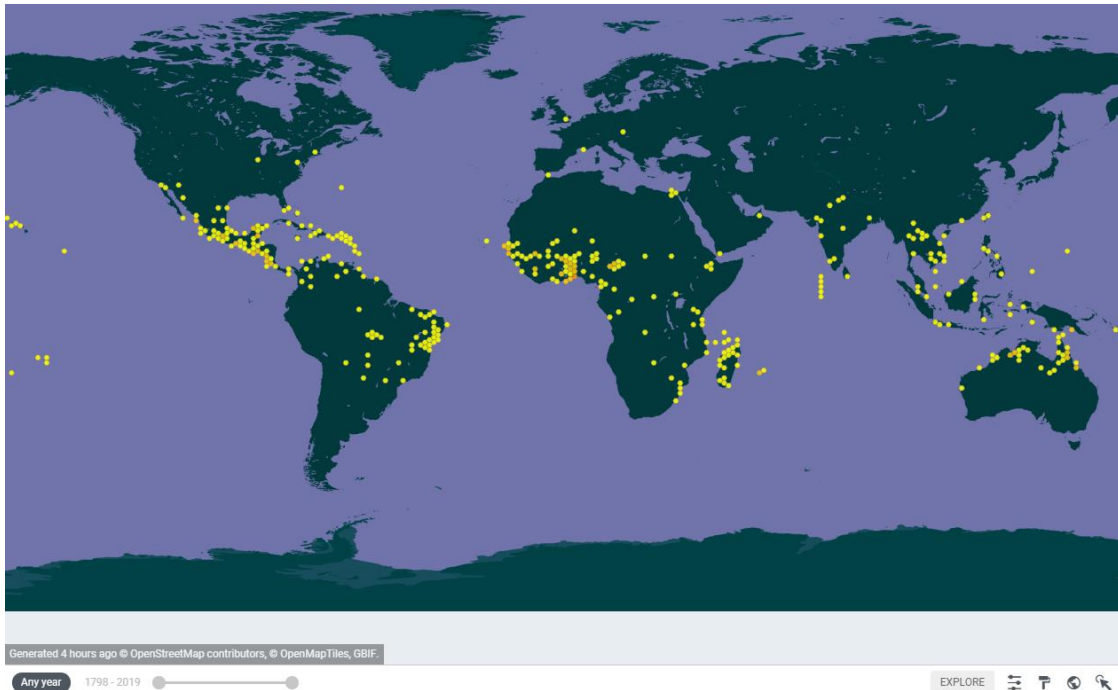
La *Moringa oleifera* y otras dos especies se producen en la zona del Mar Rojo, Arabia y el subcontinente indio, la MO y *M. concanensis* son, principalmente, de la India y Pakistán, apenas alcanzando Bangladesh. La *M. peregrina* tiene la zona más amplia de todas, con un crecimiento en la zona del Mar Muerto y, esporádicamente, a lo largo de las costas del Mar Rojo hasta el norte de Somalia y alrededor de la Península Arábiga (66).

La *Moringa oleifera* se ha naturalizado también en otras regiones del mundo (Figura 7). Se ha informado de grandes zonas del sur de Asia y el este de Afganistán, Israel, Irán, Nepal, Bangladesh, China, Taiwán, Sri Lanka, Myanmar, Malasia, Filipinas, Tailandia, Vietnam, Indonesia y Papúa Nueva Guinea (67).

También es ampliamente naturalizada en África, en particular en Zimbabwe, Madagascar, Zanzíbar, África del Sur, Tanzania, Malawi, Benin, Burkina Faso, Camerún, Chad, Gambia, Ghana, Guinea, Kenia, Liberia, Malí, Mauritania, Nigeria, Níger, Sierra Leona, Sudán, Etiopía, Somalia, Zaire, Togo, Uganda y Senegal (67).

En América tropical, la *M. oleifera* se naturaliza en el sureste de Estados Unidos (Florida), el Caribe (Cuba, Haití, República Dominicana, Bahamas, Jamaica, Puerto Rico y las Islas Vírgenes), México, América Central (Bélice, Costa Rica, El Salvador, Guatemala, Honduras, Nicaragua y Panamá) y Sudamérica (Colombia, Guyana, Venezuela, Brasil, Paraguay y Chile)(25, 65, 68).

La *Moringa oleifera* también se ha naturalizado en varias islas del Pacífico, incluyendo Kiribati, Guam, las Islas Marshall, las Islas Marianas del Norte, las Islas Salomón y los Estados Federados de Micronesia (67).



**Figura 7: Distribución de la *Moringa oleifera* en el mundo extraídos de los datos de la biodiversidad al año 2019 (69)**

En lo que respecta a los antecedentes históricos de este árbol hay muy poco sobre su origen como árbol silvestre, hay controversias entre los autores ya que se la encuentra cultivada en las zonas antes descritas pero no se puede asegurar que son árboles silvestres (70).

Algunos autores indican que cuando se menciona a "Shigon" se refieren a la *M. oleifera* en el "Shushruta Sanhita", que fue escrito en el comienzo de la primer centuria DC, existe evidencia de que el cultivo de este árbol en la India se remonta a miles de años. Los indios utilizaban las semillas para extraer aceite comestible y los usaban con fines medicinales, también fue utilizado por los antiguos romanos, los griegos y los egipcios (71 - 72).

Esta especie fue introducida en África del Este desde la India a principios del siglo 20. En Nicaragua, el marango (nombre local de la *Moringa oleifera*) se introdujo en la década de 1920 como planta ornamental y para su uso como cerca viva (72).

Hace un par de décadas ha cobrado un auge importante en América latina, primeramente en México (70) y más tarde en países como Colombia, en donde existen experiencias con moringa en Bogotá, Valle del Cauca, Atlántico, Acacias, donde su uso más popular ha



sido como alimento animal; además de otros usos como cerca viva y utilizarlo como floculante natural (73).

En Perú, las semillas se introdujeron desde México en 1999; la planta de moringa crece en la Costa y en la Selva, en terrenos de hasta 1.500 metros sobre el nivel del mar (Ica, Piura, Lambayeque, Trujillo, Huacho, entre otras zonas). Se llevó a cabo un proyecto en el Fundo “El Arenal”, en la pampa de Villlacuri (Ica) con 555 plantas, instaladas en un área total de 0,50 ha, donde se la utiliza principalmente para reemplazar, en alguna proporción, en la alimentación de aves y en la alimentación de ganado lechero, porcino y caprino (74).

En Bolivia, se cultiva moringa para alimentación animal y consumo humano, en la ciudad de Santa Cruz de las Sierras hay más de 400 árboles para cosecha exclusiva de vainas de semillas (75).

En Chile se encuentra en la etapa de investigación, de acuerdo a los usos y características botánicas y agronómicas de la moringa. La zona potencial de cultivo sin riego comprende la región de Valparaíso hasta la región del Maule y, para el cultivo con riego, las zonas costeras del Maule hacia el extremo norte, incluyendo parte de los valles transversales de la región de Coquimbo y Atacama. Dado el contexto de las posibles zonas productivas se propone la evaluación y desarrollo del cultivo de hojas de moringa, para consumo humano o animal, en rotaciones culturales del secano costero y, con riego, en las región de Coquimbo y Atacama como cultivo anual, perenne o integrado a un sistema agroforestal (68). En el año 2003 fue introducida en el Paraguay como una iniciativa del empresario Juan Afara. Se realizaron ensayos en diferentes departamentos, como Central, Caaguazú y Paraguari para ver su adaptación al clima y suelo obteniéndose resultados positivos (76). Esta planta, sin embargo, tuvo un auge importante en los años 2010 y 2011 y, a partir del año 2014 la empresa “Yguá *Moringa oleifera*” (yguá.net) exporta hojas secas a Europa, partiendo de un mínimo de 12 mil kilos anuales, con un compromiso de llegar a 15 mil (77). Actualmente India es el mayor productor de *Moringa oleifera* con una producción anual de 1,1 a 1,3 millones de vainas tiernas a partir de una superficie de 38.000 ha (64).

La moringa es una planta de múltiples usos, a continuación, en la Tabla 2 se detallan las principales aplicaciones de las diferentes partes de la planta.

**Tabla 2: Aplicaciones de las diferentes partes de la planta de *Moringa oleifera***

Partes de la planta	Aplicaciones	Referencias
Hojas	<u>Alimentación animal</u> : Como forraje (1 millón de plantas/ha, 1 <sup>er</sup> corte entre 35 - 45 días / altura promedio entre 1,20-1,5 m).	(9, 14, 78 - 81)
	<u>Alimentación humana</u> : Fresco en ensaladas y comidas, seco mezclados para comidas elaborada y encapsulados como suplementos dietarios.	(82)
	<u>Productos farmacéutico y medicinal</u> : Son una buena fuente de antioxidantes naturales debido a la presencia de diversos tipos de compuestos antioxidantes, a partir de extractos de metanol de MO es fácilmente accesible para la industria alimentaria y farmacéutica la obtención de ácido ascórbico, flavonoides, compuestos fenólicos y carotenoides entre otros.	(22, 83)
Frutos	<u>Alimentación humana</u> : Vainas de 10-15 días de edad, consumo como vegetales y preparaciones culinarias; vainas hasta 50 días consumo como frijoles en guisos y sopas.	(64)
Semillas	<u>Alimentación humana</u> : Como harina en elaboración de productos horneados de alto valor nutritivo. En batidos y jugos como suplemento dietario.	(82)
	<u>Material filtrante</u> : Como sustituto del sulfato de aluminio para depurar agua de baja turbidez. Otros emplean la MO como clarificador y desinfectante de aguas residuales domiciliarias.	(18, 84)
	<u>Aceites</u> : Como aceite refinado mostró alto contenido de ácido oleico, la similitud del contenido con otros aceites como oliva, girasol y canola, despierta interés ya que su consumo se asocia con un menor riesgo en enfermedades coronarias. Tiene un excelente rendimiento en frituras, siendo menos propenso a la degradación oxidativa y a la alta temperatura, se lo utiliza también en cosmética para múltiples aplicaciones.	(85 - 88)
Flores	<u>Alimentación humana</u> : Consumo en preparaciones culinarias o como infusiones. En Hawái. Las flores se usan para hacer un té que cura los resfríos. Las flores son una fuente de néctar durante todo el año y pueden ser utilizadas por los apicultores. La flor de moringa Es un rico reservorio de fitoquímicos bioactivos y los extractos de flores en bruto mostraron prometedoras propiedades antibacterianas, anti fúngicas, anti larvales, antioxidantes, antiinflamatorias y anticancerígenas.	(82, 89 - 90)
Corteza y Raíces	<u>Alimentación humana</u> : Se lo utiliza en la medicina adyurvédica.	(89)

## 2.1 Cultivo

La siembra se realiza por medio de estacas o por medio de semilla proveniente del fruto. Las semillas germinan de 8 a 10 días después de la siembra (91). En el caso de propagarse por estacas, se realiza con ramas de 1 a 2 m de largo. La planta comienza a producir vainas

a partir de los 6 y 8 meses después de la siembra, pero la producción regular comienza después del segundo año. La planta no tolera el congelamiento o escarcha (71).

## 2.2 Control

Por lo general, una vez sembrado se aplica paja y/o cubierta plástica alrededor de la base de cada árbol joven, manteniendo una plantación libre de malezas.

La moringa es resistente a la mayoría de las plagas y enfermedades, pero los brotes pueden sucumbir bajo ciertas condiciones, por ejemplo, la pudrición de la raíz debido a suelos saturados de agua, causando la marchitez severa y la muerte de las plantas. Las poblaciones de ácaros, que pueden aumentar durante el tiempo seco y fresco, crean una cierta tonalidad amarilla en las hojas, pero las plantas en general se recuperan durante el clima cálido (92).

## 2.3 Plagas que afectan

Las plagas que afectan las plantas inmediatamente después de la germinación son las hormigas, zompopos (hormigas voladoras), el “gusano medidor” (*Mocis latipes*). Normalmente, realizan un ataque y no regresan más al cultivo, aunque hay que controlarlo de todas formas para disminuir los daños (9).

Las plagas más destructivas que encontraron los horticultores de la India al cultivar la *Moringa oleifera* son de la especie como: *Eupterote mollifera* Walker, *Eupterote gerrinata* y *Pericallia ricini* Fabricius que pertenece a los lepidópteros.

La india que es la mayor productora de frutos en el mundo, la plaga llamada “oruga peluda” (*Eupterote mollifera* Walker) provoca serias consecuencias ya que se alimenta del follaje y también raspa la corteza, por lo que se estudia su comportamiento y la forma de combatirlos (93).

Las *Eupterote gerrinata* y las orugas de *Pericallia ricina* se alimentan de las hojas de la moringa, pero solo le causan daños menores a la planta, es decir, provoca consecuencias de menor importancia (94).

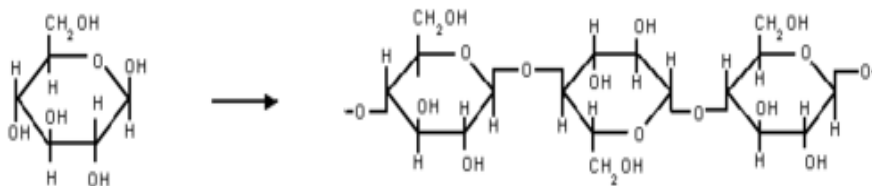
## 3. Composición química y estructura de los materiales lignocelulósicos

Los materiales lignocelulósicos se componen principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina en mayor proporción, los extractivos se encuentran presentes en una proporción

menor. Estas fracciones pueden ser procesadas en un amplio espectro para la obtención de biomateriales, compuestos químicos, biocombustibles generadores de calor/energía, utilizando el concepto de biorrefinería.

### 3.1 Celulosa

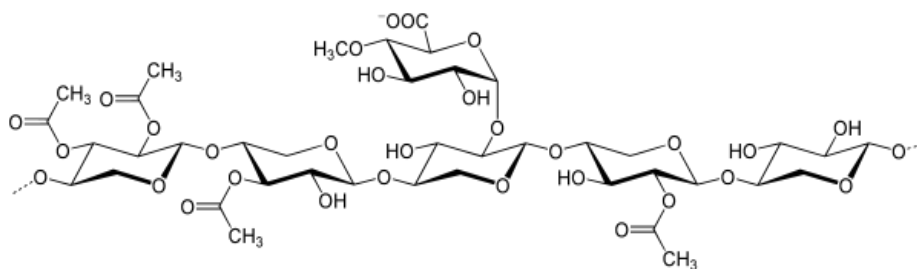
La celulosa constituye aproximadamente del 40 - 45 % de la madera. Es un polímero lineal (homopolisacárido) compuesto de unidades D-glucosa unidas por enlaces  $\beta$ -1,4 glucosídicos, con un grado de polimerización (DP) por encima de 10.000, y puede existir en forma amorfa o cristalina (Figura 8) (39, 95).



**Figura 8: Molécula de glucosa y fragmento de la molécula de celulosa (96)**

### 3.2 Hemicelulosas

Las hemicelulosas constituyen del 25% al 40% del material de madera y son un grupo de polímeros formados por polisacáridos ramificados (heteropolisacáridos) de hexosas y pentosas con bajo peso molecular (DP 50 - 500), su estructura amorfa, se compone de unidades de hexosas (glucosa, manosa y galactosa) y unidades de pentosas (xilosa y arabinosa). En la Figura 9 se observa una molécula de xilano de una latifoliada (95, 97).



**Figura 9: Hemicelulosas, molécula de xilano (latifoliada) (95, 98)**

### 3.3 Lignina

La lignina constituye entre el 15 % y 30 % de la madera. Es el pegamento que une a las células de la madera (fibras). La lignina es un polímero altamente complejo, tridimensional formado por unidades fenilpropano, como se observa en la Figura 10 (95, 99 - 100).

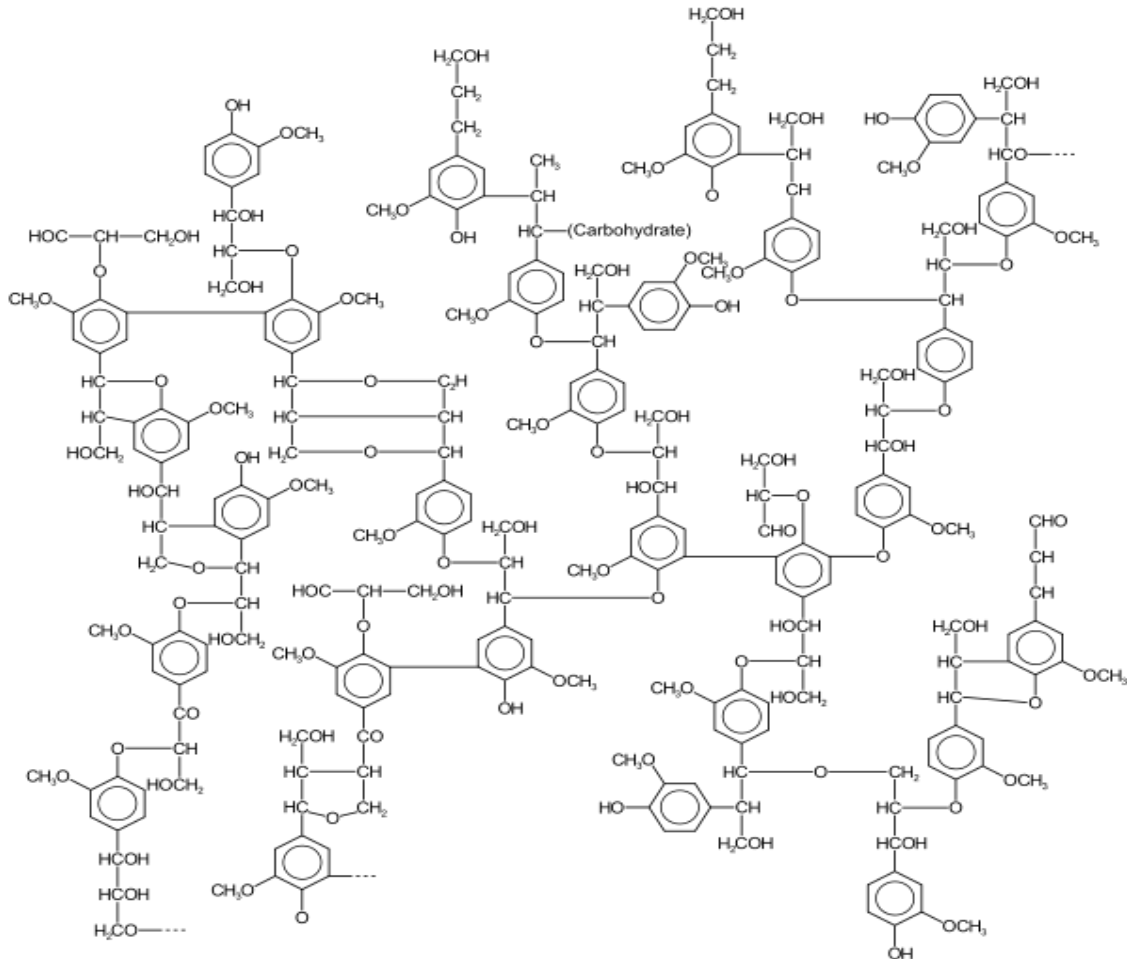


Figura 10: Molécula de lignina (99)

### 3.4 Extractivos

Los extractivos son un conjunto de compuestos químicos producto del metabolismo de las plantas. Estos compuestos se pueden extraer de la madera con agua caliente (taninos y sales inorgánicas) o solventes orgánicos (terpenos, grasas, ceras y fenoles). Dependiendo de la cantidad y la clase de compuesto, los extractivos afectan las propiedades químicas, biológicas, físicas y ópticas de la madera en diversos grados (39).



#### 4. Biorrefinerías

Una biorrefinería es una estructura que produce combustibles, energía y productos químicos a partir de la biomasa, surgen debido a la necesidad de buscar sustitutos de derivados del petróleo, recurso no renovable, para obtener combustibles y productos de alto valor. En sus comienzos y debido a los problemas con el precio del petróleo, se consideró la obtención de etanol, como combustible, a partir de los residuos lignocelulósicos y más tarde, se encontró que es posible obtener otros productos químicos de alto valor, lo cual permitiría el uso eficiente de las materias primas y los procesos (102).

Las biorrefinerías se pueden clasificar de acuerdo a varios criterios:

- ✓ grado de desarrollo tecnológico (biorrefinerías avanzadas vs. convencionales),
- ✓ tipo de biomasa utilizada (biorrefinerías de primera generación 1G, segunda generación 2G y tercera generación 3G), o
- ✓ tipo de proceso de conversión que prevalece (biorrefinerías termoquímicas) o complejidad del proceso de englobar el desarrollo de productos a partir de varias plataformas (biorrefinerías con dos plataformas) (103).

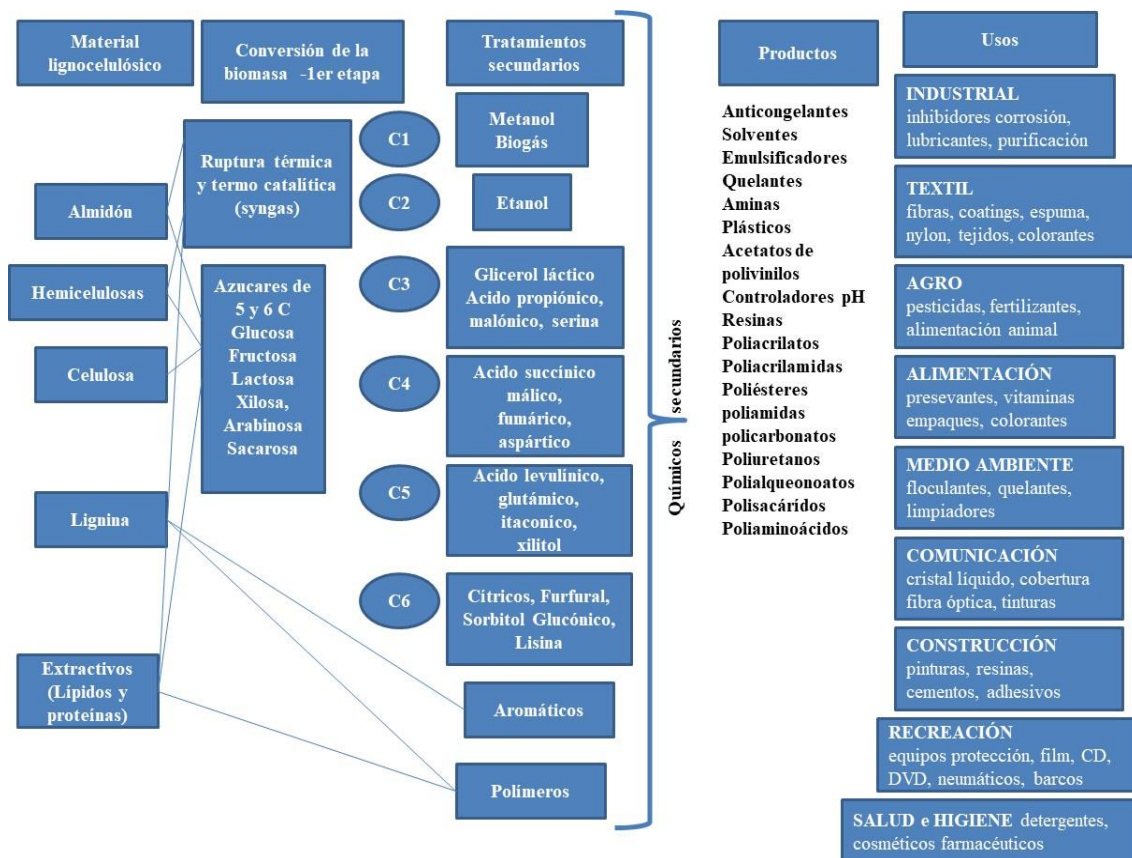
De acuerdo al criterio por tipo de biomasa utilizada como materia prima, las biorrefinerías se pueden clasificar en:

**Primera generación (1G):** Se trata del uso de la biomasa de cultivos, por ejemplo: maíz, soja, palma y caña de azúcar, etc., se dedican a la producción de biocombustibles como biodiesel, bioetanol, de insumos alimentarios y de algunos pocos compuestos químicos.

**Segunda generación (2G):** Son aquellas que incluyen una variedad de materia prima, desde la lignocelulósica hasta desechos municipales sólidos; por ejemplo, mazorca de maíz, bagazo de caña de azúcar, entre otros. En la Figura 12 se puede observar un diagrama de flujo en donde a partir de los distintos componentes de un material lignocelulósico se puede obtener una serie de bioproductos que tendrían diferentes usos y aplicaciones (104).

**Tercera generación (3G):** Incluye la biomasa proveniente de algas para la elaboración de biocombustibles, pueden incluirse tecnologías que combinan materia prima genéticamente modificada con microorganismos sintetizados genómicamente, para producir combustibles en forma eficiente (105).

Buscando una integración más eficaz de los procesos productivos, las biorrefinerías apuntan al reciclaje total de los residuos de producción y la auto-sustentabilidad energética, lo que presupone impactos mínimos sobre el ambiente.



**Figura 12: Diagrama de flujos modelo de una biorrefinería de segunda generación para la producción de bioproductos a partir de distintas fuentes de biomasa (104)**

Argentina no cuenta actualmente con políticas gubernamentales que vinculen la bioeconomía y las biorrefinerías, para ello sería necesario pensar en expandir los territorios aptos para cultivo (por ejemplo, hacia zonas áridas o semiáridas), tener un mayor control ambiental y un mejor manejo de energía, agua y recursos renovables (104). A pesar de esta carencia las futuras biorrefinerías en la Argentina podrían basarse principalmente en la biomasa generada a partir del cultivo de la soja y de la caña de azúcar (cultivos que presentan mayor rentabilidad para la producción de biocombustibles), sin embargo, hay que tener en cuenta la competencia entre los bioproductos y la alimentación. Si tenemos presente esta realidad, la fuente de biomasa ideal son los residuos de los cultivos agrícolas y forrajeras, desechos de la madera, los residuos de pastos, los desechos animales, los desechos municipales e industriales, y los llamados “cultivos energéticos”. Definimos “cultivo energético” al cultivo forestal o agrícola, cuya producción parcial o total se utiliza como materia prima para generar energía. Algunas de estas fuentes de biomasa han sido estudiadas y pueden ser explotadas dando rendimientos aceptables de producción de azúcares y aceites (104). Dentro de estos “cultivos energéticos” podríamos



situar a la *Moringa oleifera* que tiene un rápido crecimiento, se puede producir en alta densidad y es un árbol que puede ser aprovechado en forma integral.

Entre los antecedentes, se cuenta con la evaluación del uso energético de los pélets producidos a partir de hojas de *Moringa oleifera* cuyo poder calorífico fue 4.930 kcal/kg, siendo superior al de la madera (4.000 kcal/kg). Si se tiene en cuenta que esta especie puede soportar altas densidades de plantación, se podría considerar como un combustible primario (106).

Otra alternativa sería que, en lugar de generar un producto que reemplace o sea idéntico al equivalente a compuestos a base de petróleo, generar nuevos productos que aprovechen las características únicas de la celulosa, hemicelulosas, lignina y extractivos, y que tengan nuevas funcionalidades, que no son alcanzables con los recursos fósiles, de manera que sean más competitivos y rentables (107).

## **5. Fraccionamiento de los materiales lignocelulósicos**

En los procesos de fraccionamiento de material lignocelulósico (MLC) se busca selectividad, es decir que el componente que se fracciona, se obtenga con el máximo rendimiento posible, con la menor cantidad de etapas empleadas y a bajos costos. Los procesos de fraccionamiento muchas veces necesitan de etapas intermedias que separan ciertos componentes que en futuras etapas pueden generar inconvenientes en los rendimientos de conversión a productos.

En esta tesis, la fracción celulósica del material se evaluó según las siguientes aplicaciones: pulpa celulósica para papel, pulpa para disolver y como materia prima para la obtención de celulosa microfibrilada y nanocelulosa.

Una de las etapas intermedias para obtener celulosa es la solubilización de las hemicelulosas. Existen varios tratamientos para extraer las hemicelulosas, a continuación, se describen los más empleados.

### **5.1 Fracción de hemicelulosas**

Las hemicelulosas se pueden emplear para producir bioetanol u otros productos de alto valor agregado. La separación de las hemicelulosas se puede realizar mediante pretratamientos con ácidos diluidos (110 - 111) o extracción con agua a altas temperaturas (110), entre otras. En las latifoliadas, el contenido de las hemicelulosas se encuentran en

un rango de 15-35% y está conformada, mayoritariamente, por: glucosa, xilosa y arabinosa (95, 113). Los azúcares extraídos de seis carbonos (hexosas) (114 - 115) se podrían emplear para obtener, además de etanol, otros productos de alto valor agregado como el ácido levulínico, que se ha utilizado en alimentos, fragancias y especialidades químicas, y en una amplia gama de aplicaciones como resinas de policarbonato, copolímeros de injerto y herbicidas biodegradables.

Los azúcares de cinco carbonos (pentosas) como xilosa y arabinosa también se pueden convertir en ácido levulínico por la adición de una etapa de reducción posterior al tratamiento con ácido.

### 5.1.1 Autohidrólisis

La separación de las hemicelulosas se realiza empleando agua a temperaturas entre 150 y 230 °C (114). Se produce una despolimerización selectiva de las hemicelulosas por la acción catalítica de los iones hidronio del agua y de los compuestos generados *in situ* (ácido acético), obteniéndose como productos azúcares, y productos de descomposición de monosacáridos (furfural, 5-hidroximetilfurfural) (98). La temperatura, el tiempo de reacción y la relación sólido/líquido son factores que influyen en la reacción.

Entre los productos de la reacción se incluyen compuestos volátiles de bajo peso molecular como alcoholes, cetonas, aldehídos, éteres, ésteres y componentes heterocíclicos como el furfural (115).

### 5.1.2 Explosión de vapor

En estos procesos, donde la temperatura de trabajo se encuentra en el rango 190 a 230 °C, el material lignocelulósico es sometido a una inyección directa de vapor saturado, durante un intervalo de tiempo entre 1 y 10 minutos. Luego de este tratamiento, se despresuriza el material en forma rápida. El efecto sobre la biomasa es una combinación de alteraciones físicas y químicas. Las alteraciones físicas producen desagregación y ruptura de fibras causada por la rápida despresurización que provoca una evaporación del agua interna, creando fuerzas de cizallamiento que provocan la separación de las fibras, principalmente de las regiones más débiles (celulosa amorfa). Las alteraciones químicas: producen despolimerización y rotura de enlaces, produciendo ácido acético, que al estar a altas temperaturas produce un efecto de autohidrólisis, azúcares y carbohidratos oligoméricos.

Las hemicelulosas se despolimerizan en mayor o menor medida dependiendo de las condiciones del tratamiento, siendo fácilmente recuperadas por lavado. En algunos casos la lignina, puede ser extraída en su totalidad ya que no sufre grandes alteraciones y puede ser utilizada para la obtención de productos de alto valor agregado (116).

### 5.1.3 *Hidrólisis ácida*

En este tipo de pretratamiento se busca romper los enlaces glicosídicos que unen las unidades estructurales de los polisacáridos. Habitualmente se usan ácidos como el sulfuroso, sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, nítrico y fórmico (117). Existe una gran variedad de trabajos sobre este tema, el principio básico es la solubilidad de azúcares constituyentes de las hemicelulosas en estos reactivos permitiendo que la celulosa sea más accesible en posteriores etapas.

### 5.1.4 *Hidrólisis enzimática*

La hidrólisis se realiza en presencia de enzimas. Ejemplos de hidrólisis enzimática son la digestión enzimática (microorganismos lignocelulolíticos) y la sacarificación enzimática (enzimas celulolíticas).

Para la hidrólisis enzimática de la celulosa se utilizan enzimas celulasas (del grupo de las glucosidasas o glicosidasas, es decir, rompen las cadenas en forma específica dando origen a los productos de la hidrólisis que son en su mayoría pentosas y hexosas.

Las celulasas son usualmente una mezcla de varias enzimas. Al menos tres grupos de celulasas están involucradas en el proceso de hidrólisis:

- (1) Endoglucanasas: estas atacan las regiones internas de baja cristalinidad en las fibras de celulosa, creando cadenas más cortas.
- (2) Exoglucanasas o celobiohidrolasas: degradan las moléculas por la eliminación de unidades de celobiosa desde los extremos de las cadenas.
- (3)  $\beta$ -glucosidasas: hidrolizan la molécula de celobiosa para producir glucosa.

Además de estos tres grupos principales de enzimas celulasas existen otras enzimas que atacan las hemicelulosas como las glucoronidasas, acetil estererasas, xilanasas,  $\beta$ -xilosidasas, galactomanasas y glucomanasas (120 - 122).

## 5.2 Fracción de celulosa

La celulosa se puede utilizar para la elaboración de varios productos, la más conocida es su utilización para hacer papel, sin embargo si se purifica la celulosa se pueden obtener productos derivados de la misma, entre ellos se destacan: las fibras obtenidas por regeneración de celulosa como el rayón o viscosa (utilizada en la industria textil) el acetato de celulosa (utilizado en lacas, películas fotográficas, RX, etc.), nitrocelulosa (utilizada en proyectiles de armas y para la fabricación de lacas y tintas brillantes), carboximetilcelulosa (amplia aplicación en la industria alimenticia y farmacéutica). Otra aplicación es la obtención de micro-nanocelulosa (utilizado como material de refuerzo en productos compuestos).

### 5.2.1 Pulpa celulósica

La obtención de pulpa celulósica implica varios procesos para la eliminación o no de la lignina, dependiendo del producto final y de los métodos y/o reactivos químicos utilizados. Podemos clasificarlas en tres grandes grupos, los procesos mecánicos, los procesos semiquímicos y los químicos, cada uno de estos grupos presenta muchas variantes, tanto en lo que tiene que ver con los equipos utilizados como con los reactivos químicos agregados.

Entre los procesos mecánicos más conocidos están; SGWP (pulpa mecánica a la piedra) y RMP (pulpa mecánica de refinación) que utilizan, solamente, energía mecánica, y si se añade calor al proceso tenemos el proceso TMP (pulpa termomecánica). Estos procesos mecánicos tienen las siguientes ventajas: alto rendimiento (90 a 95% a partir de la madera seca); se obtienen papeles de buena calidad de impresión y mayor opacidad. Las desventajas son el alto costo de energía empleada, los papeles tienen bajas resistencias si son comparados con los de pulpas químicas, ya que hay mucho corte de fibras y generación de finos y, como hay lignina presente, las uniones de puente hidrógeno se ven disminuidas; para blanquear la pulpa, es necesario un mayor consumo de reactivos (100, 123). En los procesos semiquímicos se combina métodos químicos y mecánicos. Se trata las astillas de madera con productos químicos, y luego se aplica energía mecánica utilizando refinadores de discos, los rendimientos de pulpas están entre 55-90% a partir de la madera seca (100).

Los procesos químicos tienen rendimientos de pulpas entre 40-55% a partir de la madera seca. Entre los procesos químicos tenemos los que se basan en el método alcalino, que

incluye a los procesos Kraft y de soda cáustica, y los que se basan en el método al sulfito. La pulpa química se obtiene a partir de una cocción de las astillas o chips de madera en hidróxido de sodio y sulfuro de sodio (proceso Kraft), hidróxido de sodio (proceso a la soda) ó sulfito de sodio, calcio o magnesio (los proceso al sulfito pueden ser ácidos, básicos o neutros).

El proceso al sulfito ácido produce una pulpa débil comparada con la pulpa kraft, la pulpa es más clara por lo que requiere menos compuestos químicos para blanquear y su principal desventaja es la corrosión de los equipos y accesorios utilizados.

En la actualidad el pulpado Kraft es el dominante en la industria papelera debido a que posee un ciclo de recuperación de reactivos químicos (NaOH y Na<sub>2</sub>S), produciendo además la energía que requiere el proceso (124 - 125).

En la presente tesis se emplearán los procesos basados en soda (hidróxido de sodio) con y sin agregado de antraquinona (AQ). La AQ acelera el proceso de deslignificación alcalina y actúa como preservante de la degradación alcalina de los carbohidratos, manteniendo un rendimiento similar al kraft (124).

El proceso a la soda es aplicable sobre todo a las especies latifoliadas y a las materias primas no madereros. El licor que se utiliza en este tipo de procesos es una disolución de hidróxido de sodio de concentración del 8 al 25% (sobre madera seca) dependiendo de la materia prima utilizada, y temperaturas del orden de los 170°C. Al final del proceso de digestión se obtiene una parte sólida que son las astillas o chips cocidas y un líquido oscuro, denominado licor negro; este licor contiene productos de degradación de lignina y celulosa, sales sódicas, lignofenolatos y exceso de hidróxido de sodio que no se consumió en el proceso. Por lo general, se recuperan estos productos ya que se busca, en lo posible, cerrar el circuito y evitar por un lado la contaminación del medio ambiente y por otro economizar los costos de los productos químicos, y así obtener un proceso rentable. Para recuperar el licor se debe seguir una serie de etapas que son: 1.- Concentración del licor negro (12% de sólidos), por evaporación (en evaporadores de múltiple efecto) hasta lograr un contenido de sólidos de alrededor del 60%. 2.- Combustión del licor concentrado en una caldera de recuperación y 3.- Caustificación con cal del carbonato de sodio resultante convirtiéndolo en hidróxido de sodio:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 - 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ .

Siempre surgen pérdidas de hidróxido de sodio en el proceso por lo general del 10% que deben ser reincorporadas al circuito como carbonato de sodio, ya que es más económico que el NaOH (116, 127 - 128).

### 5.2.2 *Pulpa para disolver*

De acuerdo a la FAO Stat (base de datos de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), la producción mundial de pulpa para disolver en el año 2018 fue de 8.366.759 t, Brasil es la productora líder en Latinoamérica con una producción de 610.000 t, mientras que Argentina importó en ese año, 32 t. la compra al exterior de pulpa para disolver con un precio aproximado de 2000 dólares la tonelada (127). La obtención de pulpa para disolver en nuestro país sería una opción viable si se consideran métodos de obtención económicos y amigables con el medio ambiente.

La pulpa para disolver tiene muchas aplicaciones, como celulosa regenerada (por ejemplo, rayón), ésteres de celulosa (por ejemplo, acetatos y nitratos), éteres de celulosa (por ejemplo, carboximetil y etil celulosas) entre otros.

Comercialmente se produce pulpa para disolver, con un alto contenido de celulosa nativa o  $\alpha$ -celulosa, de 2 maneras: a partir del proceso al sulfito ácido (AS) y a partir de un proceso kraft con prehidrólisis (PHK). El primer proceso se realiza en condiciones ácidas, donde se eliminan las hemicelulosas y parte de la celulosa con bajo peso molecular, resultando una pulpa sin blanquear con un alto contenido de celulosa; el otro proceso, PHK, se realiza una etapa de previa de hidrólisis en condiciones un poco ácidas, donde los hidratos de carbono de cadena corta, particularmente las hemicelulosas, se hidrolizan y seguidamente una etapa de cocción kraft. (130 - 131).

La cantidad y característica de la celulosa que contiene una pulpa se determina en laboratorio por la solubilidad del material en soluciones de hidróxido de sodio concentrado. La celulosa nativa, denominada  $\alpha$ -celulosa, es la fracción insoluble en solución acuosa de hidróxido de sodio al 17,5% (peso/peso), e indica la celulosa no degradada de mayor peso molecular. La fracción que es soluble en la solución de hidróxido sodio al 17,5%, pero insoluble en una solución al 9,45% (peso/peso), se la llama  $\beta$ -celulosa, e indica el contenido de celulosa degradada; y la que es soluble en la solución de hidróxido de sodio al 9,45% se la llama  $\gamma$ -celulosa y consiste, principalmente, en hemicelulosas (130).

### 5.2.3 *Celulosa microfibrilada y nanocelulosa*

Llamamos celulosa microfibrilada (CMF), celulosa nanocristalina (CNC) y celulosa bacteriana (NCB), en forma general cuando se refiere a un conjunto de cadenas de azúcares entrelazadas de dimensiones de micras y/o nanómetros. Dependiendo de las

dimensiones (131), dentro del grupo CMF puede existir variantes en sus denominaciones que se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3: Dimensiones de micro y nano fibrilas de celulosa según diferentes autores**

<b>Términos utilizados en bibliografías</b>	<b>Longitud (nm)</b>	<b>Diámetro (nm)</b>	<b>Relación aspecto (L/d)</b>	<b>Autor</b>
Fibra de celulosa		10000 - 50000		(132)
Macrofibrilas, finos fibrilares o fibrilas		< 1000		(132)
Nanofibrilas o Nanofibras		< 100		(132)
Microfibrilas, macrofibrilas,	> 10000	2 - 10	> 1000	(133)
Celulosa microfibrilar (CMF), (microfibrilas)	> 1000	10 - 40 (< 35)	100 - 150	(133 - 134)
Celulosa whisker, nanowhiskers, nano barras, y cristales de celulosa tipo varillas (fibrila elemental)	100 - 600	2 - 20 (3,5)	10 - 100	(133 - 135)
Celulosa microcristalina (CMC)	> 1000	>1000	~ 1	(133)
Celulosa nano cristalina (CNC)	35 - 3000	3 - 70		(135)
Celulosa nano fibrilar (CNF)	> 1000	5 - 100		

La celulosa nano o microfibrilada se puede obtener aplicando tratamientos químicos (136) antes de la fibrilación mecánica para reducir los consumos energéticos, o solamente tratamiento mecánico.

También se pueden aislar las micro o nanofibrilas de celulosa a partir de un pre-tratamiento enzimático seguido por el tratamiento mecánico. En el caso de la obtención de celulosa microfibrilar por tratamiento mecánico se pueden utilizar diferentes equipos o combinaciones de equipos de diseños muy variados, también existen tratamientos alternativos como la utilización de temperaturas extremadamente bajas. Más adelante se hará una breve descripción de los equipos y procesos físicos, que fueron ampliamente estudiados.

### 5.3 Fracción lignina

La lignina es la fracción con potencial para la obtención de productos químicos de alto valor agregado, principalmente compuestos aromáticos. Uno de los potenciales derivados de la lignina es la vainillina. En 1874, los químicos alemanes W. Haarmann y F. Tiemann fueron los primeros en sintetizar vainillina a partir de la lignina de madera de coníferas, se oxidó a glucovainillina y luego se separó en glucosa y vainillina. Este estudio abrió el camino a la producción industrial de vainillina. También fue la primera utilización

industrial de la lignina. En la actualidad, la producción de vainillina se basa en los lignosulfonatos, que es un producto secundario de la fabricación de pulpa celulósica a partir de un proceso al sulfito ácido (137).

La vainillina se extrae luego de varias etapas, primero se degrada la lignina con solución de hidróxido de sodio o de hidróxido de calcio, y en forma simultánea se oxida con aire en presencia de catalizadores de cobre. Finalmente, pasa por una serie de extracciones con soluciones acidificadas y solventes, para luego ser recristalizada.

La pirólisis se puede utilizar para convertir la lignina en productos valiosos, pero aún faltan técnicas de separación para recuperar los productos químicos individuales. No obstante, la lignina pirolizada se fracciona en un bio-aceite para combustible y un aceite de alto contenido fenólico que se usa como un reemplazo parcial del fenol en las resinas de fenol-formaldehído (113).

El licor negro que se obtiene a partir del proceso a la soda no contiene nucleófilos fuertes (tales como sulfuro o hidrosulfuro) que podrían bloquear la condensación de los intermedios de fragmentación. Por lo tanto, la condensación de la lignina puede ser más frecuente en este proceso. En un proceso industrial para recuperar ligninas de licores negros del proceso a la soda, el pH es reducido con un ácido mineral hasta formar una suspensión de lignina, la que posteriormente se filtra, lavada y seca; hasta producir lignina en polvo con una elevada pureza y un porcentaje de humedad menor al 5%. Las ligninas tipo soda son significativamente diferentes de los lignosulfonatos, son de bajo peso molecular, insolubles en agua, y obtenidas con bajos niveles de contaminantes (Por ej. azúcares). Este tipo de ligninas presentan más similitudes con las ligninas tipo kraft (Por ej. en el peso molecular y en la hidrofobicidad) que con los lignosulfonatos. Entre las ligninas disponibles comercialmente, las ligninas tipo soda son las únicas libres de azufre, y por lo tanto pueden ser consideradas las más próximas a las naturales.

#### 5.4 Fracción extractivos

Los extractivos no contribuyen a la estructura de la pared celular y la mayoría son solubles en solventes neutros, constituyen el 4-10 % del peso seco de la madera (111).

En los extractivos se pueden encontrar sustancias hidrofílicas e hidrofóbicas, es decir, una variedad de compuestos orgánicos que incluyen grasas, ceras, alcaloides, proteínas, compuestos fenólicos simples y complejos, azúcares simples, pectinas, mucílagos, gomas, resinas, terpenos, almidones, glucósidos, saponinas y aceites esenciales. Muchos de estos componentes son intermediarios en el metabolismo de los árboles, como reservas



de energía o como parte del mecanismo de defensa del árbol contra los ataques microbianos. Contribuyen a las propiedades de la madera como el color, el olor y la resistencia a la descomposición.

Su solubilidad en diferentes solventes permite determinar la cantidad y tipo de extractivos presentes en la madera. Ningún solvente elimina todos los extractivos. El agua caliente es un solvente económico que extrae almidones, sales inorgánicas y taninos. El éter etílico, es de baja polaridad y extrae grasas, resinas, aceites, esteroides, etc. La mezcla etanol / benceno, extrae la mayor parte de los ésteres solubles más la mayoría de los materiales orgánicos insolubles en agua, y además extraen algunas sales inorgánicas y polisacáridos de bajo peso molecular y almidones (111).

## **6. Procesos mecánicos de obtención de celulosa micro-nanofibrilada.**

Los métodos mecánicos para la obtención de celulosa micro-nanofibrilada utilizan equipos como el homogeneizador, el molino de molienda ultrafina (*supermasscolloider*), el microfluidizador y el mixer de alta velocidad, además de otros métodos de separación fibrilar como la ultrasonificación intensa y crio-trituración. Estos métodos de aislamiento mecánico suelen ser más respetuosos con el medio ambiente que los métodos químicos (138). Se debe tener en cuenta que estos procesos mecánicos necesitan de mucha energía por lo tanto la demanda y el costo de energía eléctrica es una variable en el costo de producción.

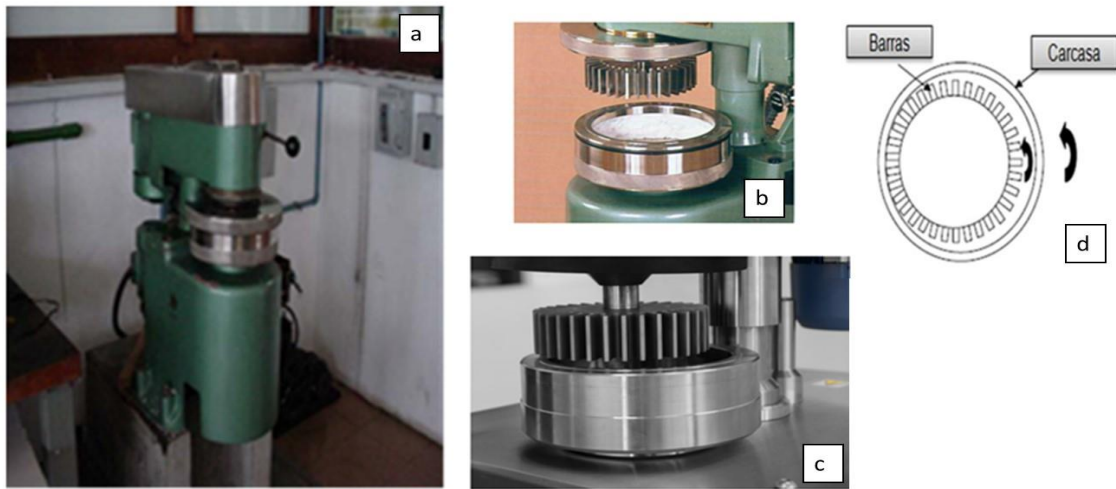
### **6.1 Obtención de celulosa fibrilada**

La producción de celulosa microfibrilada (CMF) a partir de pulpas celulósicas requiere de un pretratamiento al tratamiento mecánico. Se pueden emplear equipos refinadores estándar con la finalidad de incrementar el área superficial de las fibras para generar fibrilas en su superficie que mejoran la capacidad de unión entre fibras en formación de papel (139). Se utilizan tanto en la fabricación de pulpa mecánica como en el desarrollo de propiedades de la fibra en la pulpa química (139).

En los refinadores de laboratorio tipo PFI, durante el refinado, la acción generada por la fuerza centrífuga y el contacto fibra - fibra y fibra - metal (pulpa-rotor) provocan el desprendimiento de las diferentes capas de la fibra, Figura 13 (140).

Si bien este equipo se utilizó como una etapa previa a la obtención de celulosa microfibrilada, existen trabajos en donde se han obtenido CNF a partir del PFI

utilizándose entre 240000 y 480000 revoluciones o vueltas PFI a partir de una pulpa kraft de madera y una pulpa kraft de corteza (134).



**Figura 13:** a) Equipo de laboratorio PFI, b) ubicación de la pulpa dentro de la carcasa, c) barras y carcasa y c) esquema del movimiento del rotor dentro de la carcasa

## 6.2 Obtención de celulosa micro-nano fibrilada

De acuerdo a Lavoine *et al.* (141), los primeros en obtener celulosa microfibrilada fueron Turbak *et al.* (1985), quienes patentaron el proceso, que consistía en pasar una suspensión de fibra de madera varias veces a través de un espacio estrecho a alta presión, formando así un gel viscoso. Este tipo de celulosa, de bajo costo, mostró aplicaciones atractivas, entre ellas se destaca su uso como aglutinante para papel o como un modificador de viscosidad. A partir de esta patente surgieron muchas investigaciones importantes que se centran en la optimización de dicho proceso mecánico o en el análisis de propiedades y aplicaciones (141).

### 6.2.1 El homogeneizador

Consiste en un pistón que fuerza la suspensión de la pulpa a través de dos pequeños orificios a presiones muy altas. El grado de degradación mecánica de las fibras se puede controlar regulando la presión y las etapas de recirculación a la cual es sometida la pulpa (138) (Figura 14, derecha).

### 6.2.2 El microfluidizador

Es un homogeneizador que fuerza corrientes líquidas a través de microcanales en forma de Z, a velocidades de cizallamiento extremadamente altas, dando como resultado una reducción de tamaño de partículas en la corriente de pulpa y líquido (Figura 14, posición central) (141).

### 6.2.3 Molino de molienda ultrafina (Supermasscolloider)

El equipo es similar a un molino de disco utilizado en la industria papelera. Masuko® fue el primero en construir y vender aparatos utilizando este principio (*supermasscolloider*). El principio consiste en la desestructuración de la pared fibrilar debido a las fuerzas de cizallamiento generadas por las ranuras del disco. La pulpa pasa entre 2 discos uno estático y el otro giratorio que gira aproximadamente a 1500 rpm, las dimensiones se controlan con el número de pasos. Algunos trabajos indican que se llegaron a niveles nanométricos con tan solo 5 pasadas (Figura 14, izquierda) (142).



**Figura 14: Equipos más utilizados para la fabricación de celulosa microfibrilada mediante tratamiento mecánico. “Microfluidizador: patente de los Estados Unidos Matsuda. Ueno, y Hirose (2001)”, (Extraída y modificada de (141))**

### 6.2.4 Otros tratamientos de desestructuración de la pared fibrilar

Otro tratamiento que desestructura la pared fibrilar, por tratamiento mecánico o físico, es la ultrasonicación a alta intensidad, donde las fibrillas de celulosa se separan mediante las fuerzas hidrodinámicas del ultrasonido. Durante el proceso, la cavitación produce una acción mecánica mediante el poder oscilante y, por lo tanto, las ondas altas e intensas

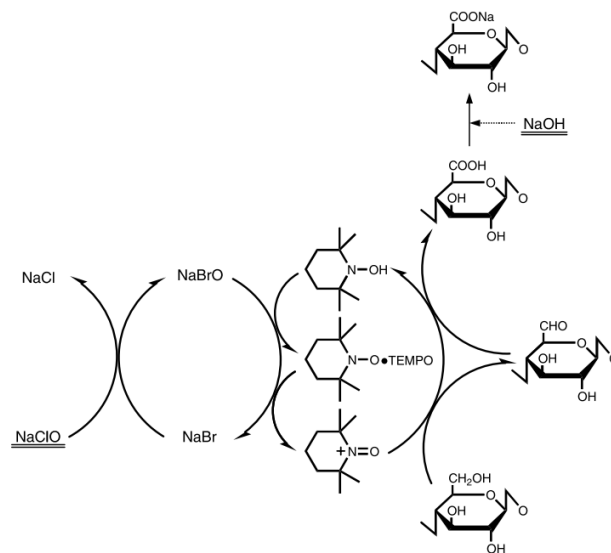
provocan la formación, expansión e implosión de burbujas de gas microscópicas cuando las moléculas absorben la energía ultrasónica (142).

La crio-trituración es un método alternativo para producir nanofibras, en el cual las fibras son congeladas con nitrógeno líquido y luego se aplican fuerzas de alto esfuerzo de corte. Estas fuerzas de alto impacto aplicadas a las fibras congeladas generan que los cristales de hielo presionen sobre las paredes de las células y hacen que se rompan y liberen las microfibrilas. Se han utilizado diversos materiales lignocelulósicos y se han obtenido microfibrilas de diámetro nanométrico (143).

### 6.3 Pretratamiento químico de obtención de celulosa micro-nano fibrilada.

Los procesos mecánicos como los procesos químicos facilitan la accesibilidad a la microestructura de la fibra de celulosa. El proceso de obtención de celulosa micro-nanofibrilada utiliza pulpas deslignificadas, es decir pulpas libres de lignina, hemicelulosas y otros productos secundarios. El tratamiento más utilizado para obtener celulosa nano fibrilar (CNF) es la oxidación mediada por 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), el cual es un método que provoca una modificación en la superficie de la celulosa, por la introducción de grupos funcionales carboxilos y aldehídos en la estructura de la celulosa, bajo condiciones moderadas (134).

El principio básico del tratamiento TEMPO consiste en la oxidación de las fibras de celulosa mediante la adición de NaClO a una suspensión de celulosa en presencia de un catalizador, TEMPO, y NaBr a pH 10–11 y temperatura ambiente. Los grupos hidroxilos primarios C6 de la celulosa se convierten así, de manera selectiva, en grupos carboxilatos, y solo se consumen NaClO y NaOH. Como resultado, las nanofibrilas dentro de las fibras se separan entre sí mejor debido a las fuerzas repulsivas entre los carboxilatos ionizados, que superan la fuerza de los enlaces de hidrógeno que las mantienen unidas (144), como se observa el esquema de la Figura 15.



**Figura 15: Esquema de oxidación mediada por TEMPO en la celulosa (144)**

Cuanto más NaClO se agrega, más grupos carboxilato se forman en la superficie del CMF. En consecuencia, el tiempo de oxidación también aumenta. La adición de NaClO de 3,8 a 5,0 mmol / g de celulosa aumentó el contenido de carboxilato aumentó de 0,2 a 0,3 mmol / g, mientras que el tiempo de oxidación aumentó de 40–45 min a 115–130 min. (134). Luego de la etapa de oxidación TEMPO se requiere una acción mecánica suave para separar las nanofibras.

Este método se utiliza para disminuir el elevado consumo energético en la producción de CNF obtenidas con solo tratamiento mecánico, debido a la repetición de ciclos a través de homogeneizadores o microfluidizadores.

#### 6.4 Caracterización de la celulosa nano-micro fibrilada

La celulosa nano-microfibrilada es material es relativamente nuevo y en la actualidad es un reto su caracterización, debido a su una naturaleza heterogénea (mezclas de fibrilas, nano fibrilas y micro fibrilas). Las características físicas de las nano-microfibrilas, diámetro, longitud, factor de forma, y su naturaleza química, como grado de oxidación, determinarán su comportamiento frente a determinados usos. En la Tabla 4 se describen algunos métodos de caracterización utilizados en la actualidad.

**Tabla 4: Propiedades más destacadas de las celulosas fibriladas y los métodos de caracterización más avanzados adaptado y modificado de (145)**

<b>Rendimiento</b>	
<p><u>Fraccionamiento por centrifugación (WRV modificado)</u>  <i>Ventaja:</i> Resultado rápido del contenido cualitativo de fibrilación. Equipo estándar con algunas modificaciones en los tubos contenedores de muestra de la centrifuga.  <i>Desventaja:</i> El desvío estándar es mayor cuando se disminuye el peso de muestra. A mayor fibrilación se debe centrifugar más tiempo. Se debe tener en cuenta la porosidad del filtro a utilizar.</p>	(146)
<p><u>Rendimiento de nano fibrilación</u>  <i>Ventaja:</i> Resultado rápido del contenido de fibrilación. Equipo estándar. Se obtiene a partir de una ecuación de rendimiento que relaciona los pesos del sedimento y de la suspensión.  <i>Desventaja:</i> Se utiliza solo para medir materiales muy fibrilados ya que debe quedar algo de fibrilas en el sobrenadante.</p>	(147)
<b>Tamaño de partícula (aspecto, dimensiones, grado de bifurcación, relaciones biométricas). Distribución de tamaño</b>	
<p><u>Transmitancia por espectroscopia UV-vis</u>  <i>Ventaja:</i> Los NCC forman una suspensión transparente, y las NCF individuales, pueden ser transparentes o tener un ligero color. Entonces si se tiene suspensiones de CMF que son blancas u opacas, indicaría que están formadas por partículas más grandes que los otros tipos de nanocelulosa. En general, los materiales más finos tienen una mayor transmitancia que los materiales más gruesos. Equipo estándar.  <i>Desventaja:</i> No se utiliza para NCC y fibrilas de gran tamaño porque sedimentan rápidamente.</p>	(148) (149) (132)
<p><u>Turbidez</u>  <i>Ventaja:</i> Proporciona información adicional sobre el comportamiento de sedimentación y la estabilidad de la suspensión de las muestras.  <i>Desventaja:</i> Equipo específico.</p>	(150)
<p><u>Microscopía por microscopio óptico</u>  <i>Ventaja:</i> Método rápido de visualización de CMF, permite evaluar la apariencia (homogénea o heterogénea), el tipo de fibrilas de celulosa y su macroestructura.  <i>Desventaja:</i> Baja resolución, no detecta fibrilas a escala nanométrica. Los equipos miden resolución hasta 0,2 <math>\mu\text{m}</math> o 0,0002 mm y su magnificación va desde 1.000 - 2.000 X.</p>	(151)
<p><u>Microscopía de barrido electrónico (SEM)</u>  <i>Ventaja:</i> Método para evaluar el aspecto estructural y dimensional de las MCF. Permite medir a escala nanométrica (<math>\geq 100</math> nm).  <i>Desventaja:</i> Dificultad para visualizar fibras individuales. Si se quiere medir longitud, es bastante complejo poder individualizar estas fibrilas ya</p>	(158)

<p>que se encuentran formando entramados complejos Equipos de alto costo. Los equipos miden resolución hasta 2nm o 0,000002 mm y su magnificación va hasta 1.000.000 X</p> <p><u>Microscopia de transmisión electrónica (TEM)</u>  <i>Ventaja:</i> Permite la medición de diámetros de fibrilas de unos pocos nanómetros.  <i>Desventaja:</i> Dificultad para visualizar fibras individuales. Equipos de alto costo. Los equipos miden resolución hasta 0,1nm o 0,0000001 mm y su magnificación va hasta 30.000.000 X  Las técnicas SEM y TEM evalúan la morfología de micro y nano estructuras, tienen cierta limitación ya que el campo de visión reducida introduce una cierta selección del área a medir. Para evaluar áreas y estructuras grandes en la escala micrométrica se debe complementar con dispositivos especializados para la nano-caracterización.</p> <p><u>Microscopios de fuerza atómica (AFM)</u>  <i>Ventaja:</i> Permite determinar en forma individual el diámetro de una nano-fibrila.  <i>Desventaja:</i> Se puede cometer error en la medición de la nano-fibrila debido al instrumento. Equipamiento específico y de alto costo.</p>	(127)
<b>Reología (viscosidad, resistencia de fluencia, punto gel, relación de aspecto)</b>	
<p><u>Baja viscosidad de corte o cizallamiento utilizando viscosímetros</u>  <i>Ventaja:</i> En el caso de suspensiones CNF se evalúa la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte (viscosidad aparente)  <i>Desventaja:</i> Se aplica a suspensiones acuosas de CNF</p> <p><u>Resistencia del gel, propiedades viscoelásticas por reómetros</u>  <i>Ventaja:</i> Aporta información interesante de acuerdo al uso final del producto.  <i>Desventaja:</i> Su manejo es crítica en la industria durante el bombeo, mezcla y almacenamiento.  Los equipos de mediciones reológicas son: viscosímetros de paleta, reómetro de tubo, reómetro extensional, reómetro rotacional, viscosímetro de bola giratoria, reómetro de tipo Couette con baffles, reómetro de placa dentada y reómetro de cono y platos.</p>	(152) (153)
<b>Cristalinidad</b>	
<p><u>Difracción de rayos X (DRX)</u>  <i>Ventaja:</i> Permite determinar el porcentaje de cristalinidad de una NCC.  <i>Desventaja:</i> Equipo específico de alto costo.</p>	(154)
<b>Carga superficial y química (celulosa modificada químicamente)</b>	
<p><u>Titulación conductométrica:</u> Evalúa el nivel de oxidación de la NFC.</p>	(155)

<p><u>Titulación de polielectrólitos (PE)</u>: Evalúa la concentración de polielectrólito catiónico en presencia de un indicador positivo con un titulante de carga opuesta.</p> <p><u>Potencial de Zeta</u>: Evalúa la estabilidad de una suspensión.</p> <p><u>Fourier Espectroscopia de infrarrojo de transformada (FT-IR)</u>: evalúa los grupos funcionales presentes en la suspensión. Estas técnicas se utilizan con el propósito caracterizar las NCF que has sido modificada en su superficie, otorgándole a las NCF diferentes propiedades.</p>	
<b>Propiedades mecánicas</b>	
<p><u>Propiedades de resistencia de las películas de nanocelulosa</u> <i>Ventaja</i>: se realiza para comprender varias relaciones estructura-propiedad de los sistemas basados en NCF. <i>Desventaja</i>: La presencia de humedad disminuye estas resistencias.</p>	<p>(131) (155)</p>



## MATERIALES Y MÉTODOS

### 1. Recopilación bibliográfica.

La recopilación de bibliografía actualizada se realizó de manera continua utilizando las bases de datos Scopus, Scirus, Science direct, etc. (acceso gratuito desde las Universidades a través de la Biblioteca Electrónica de Ciencia y Tecnología). Se utilizaron, además, las publicaciones periódicas especializadas que se reciben habitualmente en el Programa de Celulosa y Papel (PROCYP), FCEQyN, UNaM. Los artículos y otras referencias de importancia que no estaban disponibles, se solicitaron a los autores.

### 2. Obtención y preparación de la muestra de madera de *Moringa oleifera*.

El trabajo de tesis se realizó con madera de 2 edades, 3 y 8 años. La materia prima se obtuvo de plantaciones experimentales de la región. Se seleccionaron los árboles a talar de tal manera que la muestra sea lo más representativa posible del lote. Estos árboles fueron cortados en toras y llevados al laboratorio en donde se le realizaron los tratamientos necesarios para la caracterización de la madera y preparación del material destinado a los posteriores tratamientos.

### 3. Caracterización física y química

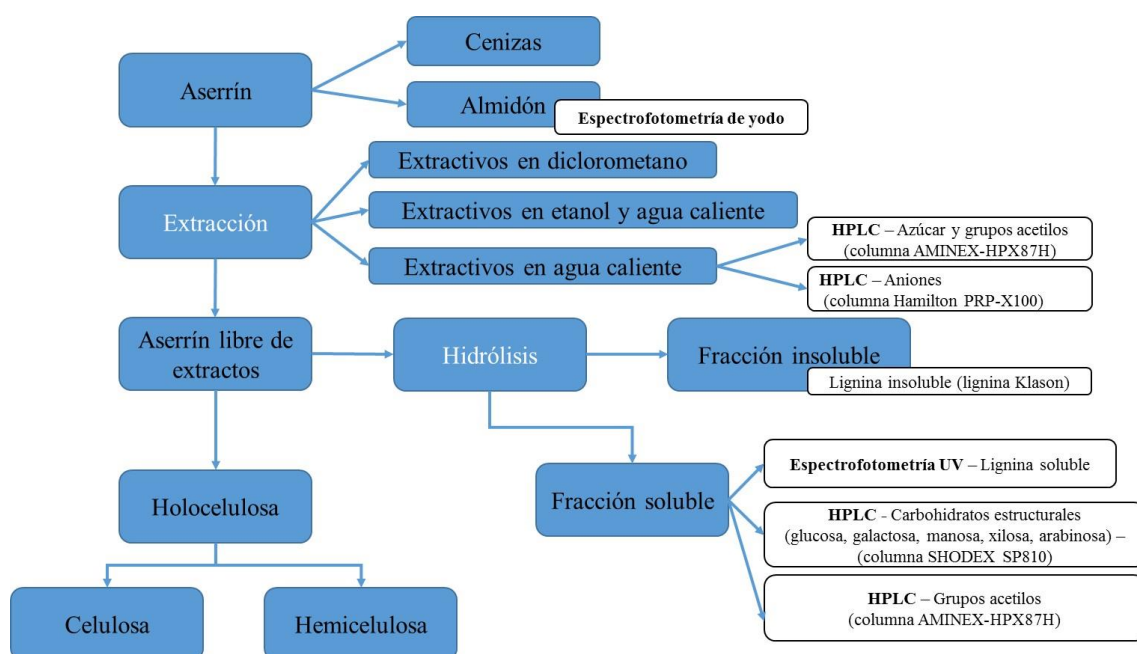
El acondicionamiento de las muestras de madera en toras para su posterior caracterización incluyó el etiquetado de las partes, la medida de los contornos, y enumerado de las ramas, y tronco principal. Posteriormente se cortaron rodajas, a lo largo del tronco principal, de 3 cm de ancho; parte de las rodajas fueron chipeadas a mano con cincel y matillo. Los materiales se dejaron secar al aire hasta la humedad de equilibrio y se almacenaron en bolsas plásticas.

#### 3.1 Caracterización física

El contenido de corteza se determinó como el porcentaje de la relación entre el peso de corteza extraída de la rodaja de madera respecto del peso de la rodaja inicial con corteza. La densidad básica de la madera se realizó por gravimetría según norma TAPPI T258 om-94.

### 3.2 Caracterización química

La caracterización química se realizó en base a métodos analíticos estándares para biomasa de la NREL (Standard Biomass Analytical Methods, del National Renewable Energy Laboratory, NREL): “Preparation of Samples for Compositional Analysis” NREL/TP-510-42620, “Determination of Extractives in Biomass” NREL/TP-510-42619, “Determination of Ash in Biomass” NREL/TP510-42622, “Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass” NREL/TP-51042618. En la Figura 16 se detallan las etapas para la obtención de cada uno de los componentes estudiados en la caracterización.



**Figura 16: Etapas para la obtención de las diferentes fracciones a partir del aserrín de MO**

La determinación de los carbohidratos estructurales se llevó a cabo mediante cromatografía líquida (HPLC) utilizando las columnas SHODEX SP810 y AMINEX-HPX87H (BIO-RAD) con detectores de índice de refracción y arreglo de diodos.

El contenido de almidón se determinó mediante una técnica colorimétrica (156). Los oligómeros de carbohidratos se cuantificaron mediante HPLC en el extracto de agua caliente utilizando una columna AMINEX-HPX87H (BIO-RAD) con un detector de índice de refracción. Los aniones inorgánicos solubles en el extracto acuoso se

cuantificaron por HPLC (columna Hamilton PRP-X-100) utilizando un detector de conductividad.

La holocelulosa se determinó mediante el método del clorito ácido modificado (tampón de acetato) (157). El contenido de alfa, beta y gamma celulosa se cuantificó aplicando la norma TAPPI T203 cm-99.

#### **4. Caracterización morfológica**

##### **4.1 Observación de cortes histológicos**

Los cortes se realizaron en forma de láminas delgadas en los sentidos tangencial, radial y transversal. Los cortes se observaron utilizando un microscopio óptico (Zeiss) con analizador de imágenes.

##### **4.2 Parámetros biométricos**

La determinación de los parámetros biométricos de los elementos celulares se realizó sobre material disgregado con dióxido de cloro y carbonato de sodio (158). Se determinó la distribución de longitud de fibras de las maderas de las dos edades diferentes (3 años y 8 años) y se comparó entre sí. Se midieron 200 fibras y se calcularon los valores medios de longitud y ancho de fibras y ancho de lumen con sus coeficientes de variación. El ancho de la fibra y el ancho de lumen se determinó como el promedio de dos mediciones en dos posiciones diferentes de la fibra (mitad y  $\frac{3}{4}$  partes de la longitud), debido a la forma particular de las fibras de MO (ancha en el centro y fina en los extremos).

##### **4.3 Relaciones biométricas para evaluación de la aptitud papelera**

La obtención de pulpa celulósica para la fabricación de papel es uno de los posibles usos de un recurso lignocelulósico. Una herramienta para saber de antemano las características papeleras de las fibras son los índices de calidad de las pulpas. Estos índices relacionan las dimensiones de las fibras, las cuales influyen de manera directa, indirecta o bien en forma complementaria sobre la calidad de las pulpas que se obtienen a partir de un pulpado convencional. Es decir, las relaciones entre las dimensiones de las fibras pueden contribuir en forma favorable o desfavorable en el tipo y en la calidad del papel producido. La determinación de los índices de calidad de pulpa para papel se calcularon según las siguientes ecuaciones (101,159).

<b>Coefficiente o índice de rigidez</b>	<b>Coefficiente de flexibilidad</b>	<b>Coefficiente de Preterí o índice de fieltabilidad</b>	<b>Relación de Runkel</b>
(Ecuación 1): relación entre el ancho de la pared celular y el diámetro total de la fibra. <b>CR = <math>\frac{2w}{W} * 100</math> Ec. 1</b>	(Ecuación 1): Relación entre el diámetro del lumen y el diámetro total de las fibras. <b>CF = <math>\frac{l}{W} * 100</math> Ec. 2</b>	(Ecuación 2): Relación entre la longitud de fibras con el diámetro total de las fibras. <b>Fel. = <math>\frac{L}{W} * 100</math> Ec. 3</b>	(Ecuación 3): Relación entre el ancho de la pared y el diámetro del lumen. <b>R = <math>\frac{2w}{l}</math> Ec. 4</b>

Dónde: W: diámetro de la fibra, L: longitud de la fibra, l: ancho del lumen, w: espesor pared de la fibra

La relación del volumen o espesor de la pared con respecto al diámetro de la fibra determina su flexibilidad y colapsibilidad (101). De los parámetros anteriores, el coeficiente Runkel es el principal indicador de la calidad de pulpa para papel (159), en la cual se consideran cinco grados para la Relación de Runkel (101).

<b>Grado</b>	<b>Rango</b>	<b>Clasificación</b>
<b>I</b>	< 0,25	Excelente
<b>II</b>	0,25 – 0,50	Muy buena
<b>III</b>	0,50 – 1,00	Buena
<b>IV</b>	1,00 – 2,00	Regular
<b>V</b>	>2,00	Mala

**Tabla 5: Clasificación de la relación de Runkel (101)**

Se calcularon las relaciones biométricas utilizando las ecuaciones de los índices de calidad de pulpa para papel utilizando los valores medios de los parámetros considerados. Se analizaron las imágenes de la hoja elaborada a partir de los disgregados con un microscopio electrónico de barrido SEM con EDS marca Lamarx.

## **5. Estrategias de procesos de fraccionamiento químico**

Las estrategias de fraccionamiento químico que se utilizaron aplican el concepto de biorrefinería, para separar las fracciones de celulosa, hemicelulosas, lignina y extractivos del material lignocelulósico.

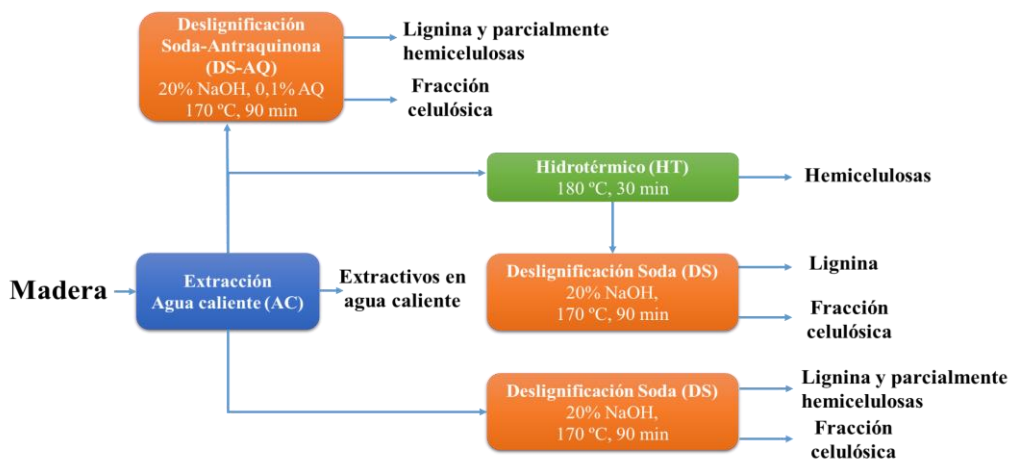
La remoción de extractivos se realizó mediante una primera etapa con agua caliente (AC) a 120 °C. Luego de la etapa de extracción con agua caliente, se aplicó a una fracción de la muestra, un tratamiento hidrotérmico (HT) para generar una autohidrólisis y así provocar la separación de las hemicelulosas.

La etapa de deslignificación se realizó con un proceso estándar de pulpado a la Soda sin y con Antraquinona. (DS y DS-AQ) respectivamente.

En todas estas etapas se utilizó un digestor discontinuo de 7 litros de capacidad, tipo MK, con controlador automático programable de tiempo y temperatura, y calentamiento indirecto.

Ensayos preliminares: Como ensayo preliminar, para determinar la deslignificación de la madera de MO en condiciones usuales de pulpado químico a la soda, se realizaron experiencias dentro de pequeños reactores de acero inoxidable de 1 litro de capacidad. El calentamiento se realizó en un baño de glicerina a 170 °C (temperatura de cocción) y diferentes tiempos de residencia (30 y 60 min). Como referencia también se realizaron cocciones con madera de *Eucalyptus grandis* (EG), materia prima en la obtención de pulpas celulósicas industriales. Se trabajó con 20 g secos de muestra. La carga de NaOH fue de 20% sms y 0,1 % sms de antraquinona (AQ), la relación líquido a sólido fue de 5,5:1. Una vez que finalizó la cocción, se separó el licor de la parte sólida y se lavó el material hasta neutralidad. Se determinaron los rendimientos y el grado de deslignificación alcanzado.

Las estrategias de separación de componentes mayoritarios de la madera de MO se detallan en la Figura 17.



**Figura 17: Estrategias de fraccionamiento aplicado a madera de MO y EG, detalles de las condiciones de tratamiento en cada etapa, obtención de las fracciones mayoritarias mediante diferentes tratamientos en la madera**

### 5.1 Estrategia de fraccionamiento AC/DS-AQ: Obtención de pulpa marrón

La estrategia de separación consistió en la aplicación de una etapa de extracción en agua caliente seguida de una etapa de deslignificación utilizando AQ como catalizador. La extracción en AC se realizó a 120 °C durante 60 min y una relación líquido/sólido de 6,4:1. Luego se llevó a cabo la deslignificación soda-AQ utilizando una carga de reactivos

de 20% sms de NaOH y 0,1% sms de AQ, a una temperatura de 170 °C y una relación líquido/sólido de 5,5:1. Esta estrategia se aplicó, también a astillas de *Eucalyptus grandis* para la comparación de los resultados. Basado en los ensayos preliminares, se utilizaron diferentes tiempos de cocción para ambas maderas (MO y EG), con el objetivo de alcanzar el mismo grado de deslignificación (N° Kappa objetivo 18+/- 2). Los tiempos de cocción fueron 90 min y 45 min para MO y EG, respectivamente.

### 5.2 Estrategia de fraccionamiento AC/DS

La estrategia de fraccionamiento consistió en la aplicación de una etapa de extracción en agua caliente (AC) (120 °C, 60 min, relación líquido/sólido de 6,4:1), y luego se llevó a cabo la deslignificación con un proceso a la soda sin catalizador (DS) utilizando una carga de NaOH de 20% (sms), a una temperatura de 170 °C y relación líquido/sólido de 5,5:1 y 90 min de cocción.

### 5.3 Estrategia de fraccionamiento AC/HT/DS

La estrategia de fraccionamiento consistió en incorporar una etapa de extracción de hemicelulosas (tratamiento hidrotérmico). La secuencia de separación incluye, como primer etapa, una extracción en agua caliente (AC) a 120 °C durante 60 min relación líquido/sólido de 6,4:1; una segunda etapa de autohidrólisis que consistió en un tratamiento hidrotérmico (HT) a 180 °C durante 30 min, relación líquido/sólido de 9,6:1, y una tercera etapa de deslignificación con soda (DS) utilizando una carga de NaOH de 20% (sms), a una temperatura de 170 °C y una relación líquido/sólido de 6,5:1 y 90 min de cocción.

En cada una de las etapas de fraccionamiento se determinaron rendimientos, N° Kappa sobre la pulpa después de la cocción (Tappi T 236 om-99) y composición química de los materiales a la salida de cada etapa. En los licores residuales de la etapa de cocción alcalina se determinó el contenido de sólidos secos (Tappi T650 om-99).

## 6. Potencialidad de la pulpa deslignificada para hacer papel

La evaluación de la potencialidad papelera se realizó sobre las pulpas marrones, MO y EG, obtenidas en la primera estrategia de deslignificación, AC/DS-AQ (Apartado 5.1).

La pulpa marrón de EG, con similar grado de deslignificación, se utilizó como pulpa de referencia.

Se evaluó la potencialidad papelera de las pulpas obtenidas en la estrategia AC/DS-AQ mediante la realización de una curva de refino. Para ello, las pulpas fueron sometidas a una acción mecánica de refino y se evaluaron las principales resistencias físico-mecánicas de las hojas elaboradas en laboratorio. Las pulpas se refinaron a diferente número de vueltas utilizando un refinador de laboratorio PFI (norma ISO 5264/2-1979). El grado de refino se evaluó con el método Schopper Riegler (ISO 5267-1:1999). A partir de la suspensión fibrosa se elaboraron hojas de laboratorio (norma ISO 5269/1). Las hojas fueron acondicionadas (norma ISO 187:1990) y caracterizadas mediante ensayos físicos estandarizados por la norma ISO 5270:1979. Los ensayos de resistencia mecánica a la tracción, rasgado y explosión de las probetas de papel fueron realizados utilizando un dinamómetro marca Adamel Lhomargy modelo DY32, un equipo Messmer Instruments Limited N° ME y Mullen Perkins modelo C, respectivamente. A partir de estos ensayos de tracción y elongación se determinó el TEA (energía absorbida a la tracción). Los ensayos de resistencia al paso de aire se realizaron en un equipo Gurley con cronómetro digital automático (ISO 5636-5:2003).

Sobre la pulpa sin refinar se determinó la longitud de fibra promedio ponderada en peso mediante la clasificación Bauer MacNett (T 233 cm-06).

## **7. Potencialidad como material para micro-nanocelulosa**

La evaluación de la potencialidad como material para micro-nanocelulosa se realizó sobre las pulpas obtenidas en la primera estrategia de deslignificación AC/DS-AQ. La pulpa marrón de EG con similar grado de deslignificación, se utilizó como referencia en lo concerniente a la desestructuración de las fibras, como en su posterior aplicación como aditivo en papeles de base fibras cortas (BFC) y base fibras largas (BFL).

### **7.1 Tratamiento preliminar de las fibras en un refinador de laboratorio PFI**

La etapa previa a la obtención de celulosa microfibrilada (CMF) consistió en refinar las pulpas en un molino PFI. Las pulpas se refinaron a °SR 70 aplicando 2000 y 4000 vueltas en el refinador PFI a la pulpa de MO y EG, respectivamente.

## 7.2 Obtención de lignocelulosa microfibrilar a partir de un equipo de alto esfuerzo de corte

El equipo de alto esfuerzo de corte (licuadora industrial) consta de una carcasa en forma de vaso graduado, de metal o plástico resistente y en la parte inferior del vaso posee unas aspas o cuchillas que están conectadas al motor cuya velocidad de agitación se puede variar entre 5000 y 37000 rpm. En la Figura 18 se observa el equipo y sus partes: vaso graduado y cuchilla.

El equipo funciona con consistencias bajas (0,1 - 1,5 % en peso) y el alto esfuerzo de corte genera fibrilación y cortes de fibras. Este equipo también se utiliza en la obtención de nanofibras de celulosa (141,142). Considerando los antecedentes de los trabajos indicados anteriormente se decidió utilizar metodología siguiente:

Consistencia de desfibrado: 0,1%

Velocidad: 37.000 rpm

Tiempo de desfibrado: 60 minutos.

La evolución del desfibrado de la pulpa se evaluó sobre una pequeña muestra extraída a intervalos de 15 min. El grado de fibrilación se observó mediante microscopia óptica y mediante el volumen de decantación de la suspensión centrifugada a 500, 2000 y 3000 rpm durante por 5 min, utilizando tubos de ensayo graduados (a mayor fibrilación mayor volumen de decantación después de la centrifugación). Al finalizar el tratamiento se evaluó el valor de retención de agua (WRV).



**Figura 18 : Equipo de alto esfuerzo de corte marca Mika**



### 7.3 Obtención de lignocelulosa microfibrilar a partir de un refinador coloidal (RC)

El molino coloidal está formado por un rotor cónico ranurado en su periferia, que gira y un estator también cónico interior ranurado que se encuentra fijo. La distancia entre ambas piezas se regula por medio de un dispositivo de ajuste que se maneja externamente. La pulpa, a una consistencia baja, pasa entre rotor y estator por acción de bombeo y es sometida a fricción y turbulencias que generan cortes y desfibrilación de las fibras.

Para la obtención de CMF se trabajó con las siguientes condiciones:

Consistencia de pulpa baja: 0,7 %

Volumen: 800 mL

Distancia Rotor-Estator: 0 mm

El proceso se dio por terminado cuando la muestra dejó de recircular dentro del equipo. Se evaluó el grado de fibrilación mediante microscopía óptica y microscopía electrónica y, también se determinó el WRV. En la Figura 19 se observa el equipo y sus partes.



**Figura 19: Equipo de refinación coloidal**

### 7.4 Obtención de nanocelulosa mediante TEMPO

El método de obtención de nanocelulosa consistió en aplicar un tratamiento químico oxidativo seguido de un tratamiento mecánico. El tratamiento químico se llevó a cabo siguiendo la metodología que se describe en Saito *et al.* (144). Para la reacción se utilizó bromuro de sodio (NaBr) 10% sms, reactivo 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil (TEMPO) 1,6% sms y como oxidante primario se empleó 5 mmoles sms de hipoclorito de sodio (NaClO). La oxidación se realizó a 25°C y a 1% de consistencia. Los reactivos, NaBr y TEMPO, se disolvieron en agua destilada, adicionando luego 10 g secos de pulpa, y finalmente se añadió el oxidante primario, iniciando la reacción; el pH se mantuvo entre

10 y 11 utilizando NaOH 1M. Se consideró finalizada la reacción cuando el pH se mantuvo constante. La muestra fue lavada hasta pH neutro.

El grado de oxidación alcanzado se determinó mediante la cuantificación de grupos ácidos carboxílicos en las pulpas.

## 7.5 Caracterización de las fibras, micro-nanofibrilas por microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido, SEM

### 7.5.1 *Preparación de muestras para observación en microscopio óptico*

La observación, en microscopio óptico, se realizó en las muestras de pulpas que fueron extraídas en cada una de las etapas de tratamiento de nano-microfibrilación. Para ello, se prepararon portaobjetos (slides) a partir de una pequeña fracción, teñida con una mezcla de 2/1 de anaranjado de acridina y safranina respectivamente, y finalmente, fueron incluidas en Entellan. Las observaciones se realizaron con diferentes aumentos (4X, 10X, 20X, 40X y 100X) y se describieron los cambios más representativos.

### 7.5.2 *Preparación de muestras para observación en microscopio electrónico SEM*

Las muestras que se utilizaron para la observación y obtención de imágenes en el microscopio electrónico estaban en forma de disgregados y en forma de hojas de aproximadamente 10 g/m<sup>2</sup> (filmes).

Las imágenes de las muestras que se obtuvieron mediante microscopía electrónica SEM se enumeran a continuación:

1. fibras sin ningún tratamiento mecánico,
2. micro-nanofibras a la salida del equipo de alto esfuerzo de corte después de 1 hora de tratamiento y
3. micro-nanofibras a la salida de un refinador coloidal después de 4 horas de tratamiento.

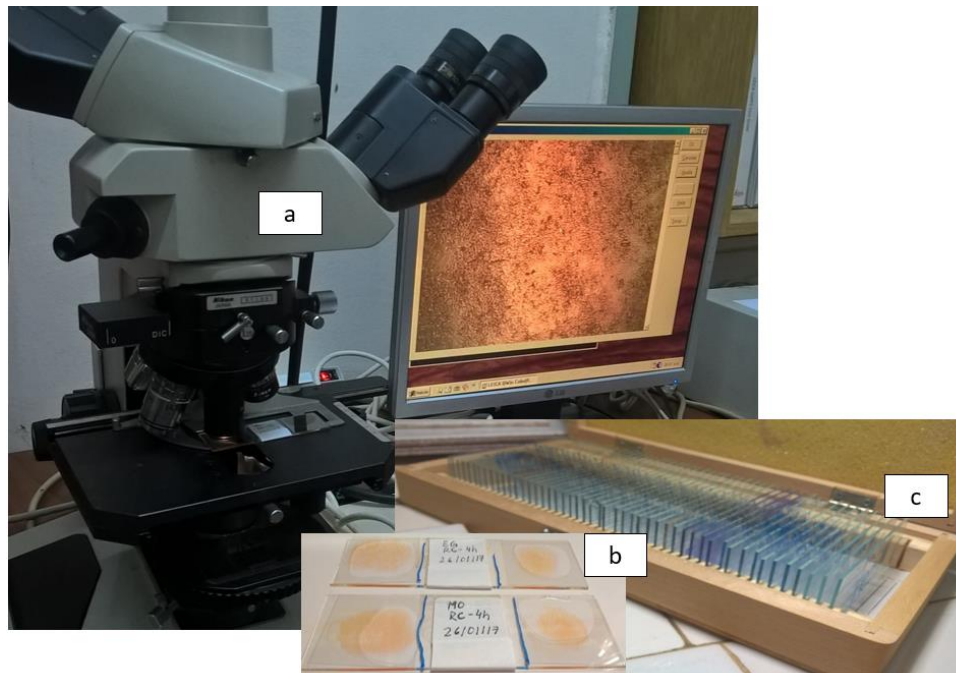
Las muestras fueron diluidas con agua hasta, aproximadamente, 0,1% de consistencia y se homogeneizaron con UltraTurrax. Una porción fue colocada en tubo para observarlas tal cual (disgregado), otra porción se filtró con un embudo de vidrio Millipore sobre una membrana de Durapore de 0,45 µm y se colocó, inmediatamente con la membrana, en un baño de etanol al 100% durante 30 min, se realizó el procedimiento 2 veces cambiando

el etanol en el intervalo. La membrana con la película de CMF se secó entre dos papeles de filtro secos en estufa a 55 °C, al menos durante una noche, con un peso (1 kg) para evitar el encogimiento de la película. La película de CMF se retiró de la membrana y, para la obtención de imágenes de SEM, se colocó sobre el pin stub o porta muestra teniendo en cuenta que el lado de la muestra quedara hacia arriba y el lado membrana sobre el pin stub.

### 7.5.3 Obtención de imágenes con un microscopio óptico

Las imágenes de los disgregados de fibras y micro-nanofibrilas, extraídos de las diferentes etapas de tratamiento, se observaron con un microscopio óptico Nikon con cámara digital Sony como se muestra en la Figura 20 (a). Las imágenes fueron capturadas y analizadas con el software Leyca QWin.

El porta objeto, donde se deposita la muestra a observar, se presenta en la Figura 20 (b), y en la Figura 20 (c) se presenta la caja donde se archivaron las muestras.

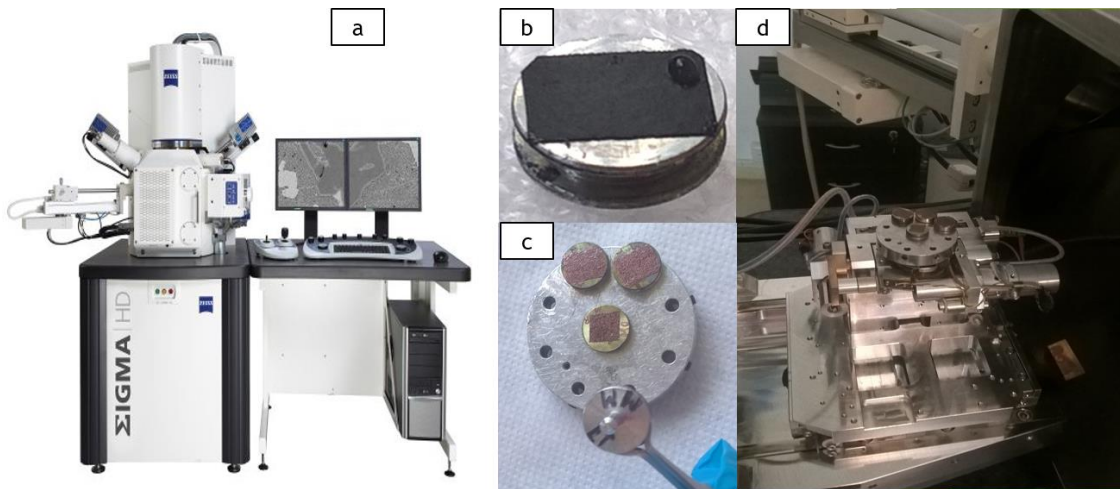


**Figura 20** Microscopio óptico (a), porta objeto o slide (b) y soporte para almacenar muestras (c)

### 7.5.4 Obtención de imágenes con un microscopio electrónico SEM

La operación del microscopio electrónico fue realizada por personal técnico especializado. La preparación de la muestra para observación de las imágenes incluye la colocación de los pines stub en el porta muestras como se presenta en la Figura 21 (c). El pin stub admite hasta 4 muestras iguales o diferentes Figura 21 (b), se secan en estufa y se metalizan, (en este caso se utilizó un baño de oro). En la Figura 21 se observa el

microscopio SEM (a), el pin stub (b), el porta muestras (c) y la entrada de las muestras al SEM (d).



**Figura 21: Equipo de microscopía electrónica SEM (a), pin stub (b), Porta muestras (c) y entrada de muestras al equipo SEM (c)**

Los principales parámetros que se informan, en la parte inferior de las imágenes generadas, son:

**Escala** —→ Distancia en micrómetros o nanómetros que nos referencia las dimensiones que observamos en la imagen.

**EHT**: Energía emitida por el haz de luz: se relaciona con la composición química de la materia y la profundidad que penetra el haz (en el caso de materiales orgánicos, por lo general, es baja).

**WD**: Distancia de trabajo, es la distancia entre la apertura por donde sale el haz de luz y la muestra.

**Mag**: Magnificación de la imagen.

**In Lens**: Detector de electrones secundarios in lens, situado en el interior de la columna de electrones, trabaja con electrones secundarios de baja energía y genera las imágenes con mayor resolución. Es muy sensible a las características superficiales de la muestra, por lo que es muy adecuado para la caracterización superficial de cualquier material microfibrilado. Ofrece su mejor rendimiento a bajos potenciales de aceleración, (< 5 kV), se puede observar la imagen con profundidad.

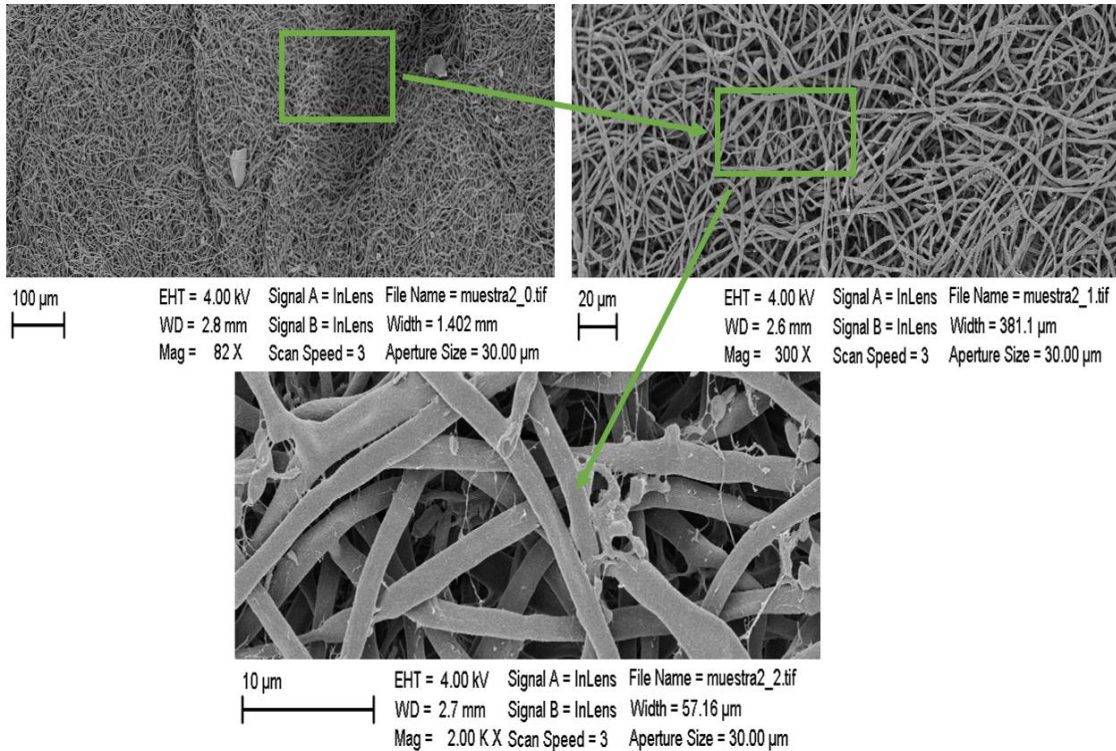
**Scan Speed**: la cantidad de imágenes que toma la cámara en el tiempo dentro del instrumento.

**File name**: Identificación de la muestra.

**Width:** está relacionado con el ancho de la imagen, a medida que aumentamos la resolución el ancho disminuye.

**Aperture size:** apertura del instrumento, lugar por donde sale el haz de luz.

A continuación, en la Figura 22 se observan los datos antes mencionados y como figuran en las imágenes.



**Figura 22: Imagen de MO microfibrilada obtenidas en un microscopio SEM, Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X. Lamarx Famac-UNC**

#### 7.5.5 Valor de Retención de Agua WRV y WRV modificada

El valor de retención de agua (WRV) es una medida empírica de la capacidad de contener agua de masa de fibras de celulosa, después de aplicarle condiciones de centrifugación estandarizadas. El valor de WRV aumenta con el aumento del refino debido a la fibrilación interna (aumento de poros y delaminación), lo que se denomina "hinchamiento" y, se produce al mismo tiempo que el desarrollo de fibrillas externas, que también sirven para contener agua adicional.

La norma TAPPI UM 256 es un ensayo estándar en la industria papelera de WRV, que permite medir el comportamiento de las pulpas en relación con la capacidad de eliminación de agua en la máquina de papel. Cheng *et al.*(146) investigaron el WRV de muchos materiales, especialmente para celulosa microfibrilada. El método modificado de WRV utilizado en esta tesis se basó en el trabajo de Cheng *et al.*, la muestra se centrifugó

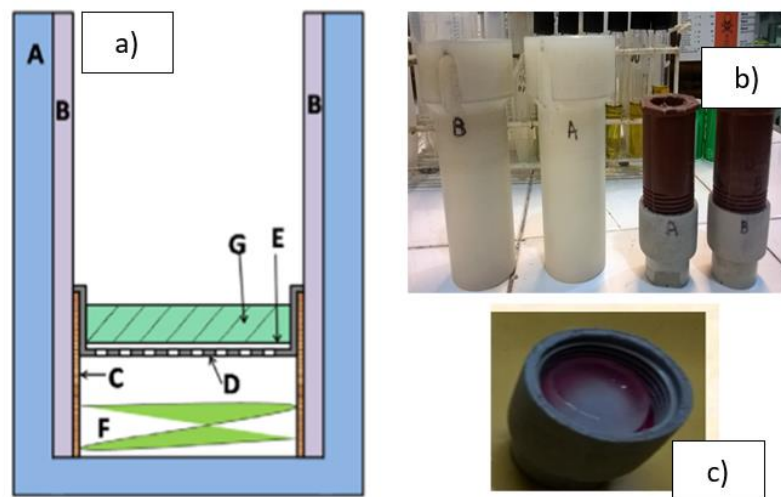
sobre filtro de membrana de nylon de 0,45 micrómetros de tamaño de poro a una fuerza centrífuga de 1800 G, durante un tiempo de 60 minutos. El valor de WRV se define como la relación de peso de agua contenida en la muestra después de centrifugar a una cierta fuerza y tiempo en relación con el peso seco de la muestra, como lo indica la ecuación 5:

$$WRV \left( \frac{g}{g} \right) = \frac{M1}{M2} - 1 \quad \text{Ec 5}$$

M1: Peso de la muestra después de la centrifugación (g)

M2: Peso de la muestra seca (g)

En la Figura 23 se observan las partes del recipiente de centrifugación utilizado en el ensayo. En la Figura 23 (a) se presenta un esquema del sistema, donde A es el tubo de centrifugación, B es un cilindro de ajuste, C es un cilindro separador, D es la malla metálica, E es la membrana filtrante, G es el manto de micro/nanofibras, y F es un papel absorbente (146). En la Figura 23 (b) se presenta una fotografía del tubo plástico de centrifugación (color blanco) y el tubo interno de polipropileno con tapa para soporte de malla metálica de 100 mesh (soporte de membrana de nylon). En la Figura 23 (c) se observa una muestra de nano/microfibras después de centrifugación.

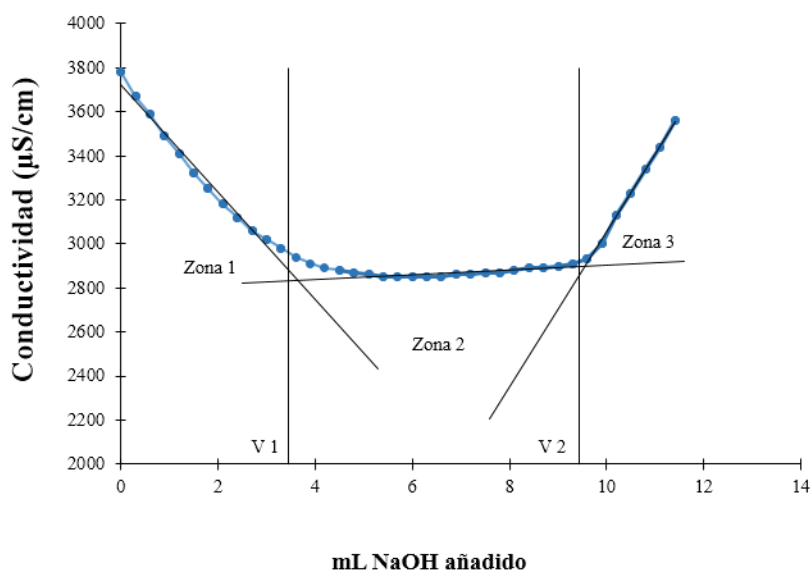


**Figura 23:** Izquierda (a): Esquema del sistema de centrifugación, A: tubo centrifugación, B: cilindro de ajuste, C: cilindro separador, D: malla de acero inoxidable, E: papel de filtro / membrana, F: papel absorbente, G: muestra de nano/microfibras extraída de (146). Derecha (b y c), componentes del sistema utilizado en el laboratorio del PROCYP

### 7.5.6 Caracterización de la celulosa micro-nano fibrilada obtenida por oxidación TEMPO: determinación de grupos ácidos carboxílicos

La determinación de grupos ácidos carboxílicos se realizó por titulación conductimétrica y permite evaluar el nivel de oxidación de la CMF tratadas con TEMPO. La tasa de grupos carboxílicos indica la cantidad de grupos ácidos presentes por gramo de muestra seca y aumenta a medida que la oxidación en el tratamiento TEMPO es mayor (160).

Los valores de conductividad medidos se grafican en función de los mL de NaOH que son añadidos durante la titulación (Figura 24). Se visualizan tres zonas en la curva de titulación. La zona 1 corresponde a la neutralización de los grupos ácidos fuertes que corresponde a los iones de ácido clorhídrico (HCl) agregados previamente al inicio de la titulación, la zona 2 corresponde a la neutralización de ácidos débiles y una vez finalizada la neutralización de grupos ácidos se alcanza la zona 3 que corresponde al aumento de conductividad por aumento de grupos iónicos hidroxilos (OH<sup>-</sup>) en la solución.



**Figura 24:** Curva de Titulación conductimétrica para la muestra de *M. oleifera*

Una vez que se obtienen los valores de los volúmenes, en los cambios de pendiente de la curva de titulación conductimétrica, se determina la tasa de grupos carboxílicos (CC) o cantidad de grupos ácidos por gramo seco de muestra en µmol/g mediante la siguiente ecuación 6:

$$CC \left( \frac{\mu\text{mol}}{g} \right) = \frac{(V2-V1)(ml)}{P\text{seco}(g)} * 0,01mN NaOH \quad \text{Ec. 6}$$

## 8. Potencialidad como pulpa para disolver

La potencialidad como pulpa para disolver se evaluó sobre las fracciones de la segunda y tercera estrategia de deslignificación AC/DS (Apartado 5.2) y AC/HT/DS (Apartado 5.3) respectivamente, a las que se le aplicó una etapa de deslignificación con oxígeno (O).

La etapa oxígeno se realizó en un reactor multipropósito, equipado con un rotor de alto esfuerzo de corte que genera las condiciones de agitación adecuadas, una entrada de oxígeno y un sistema de calefacción. Esta etapa se realizó siguiendo las siguientes condiciones:

Tiempo de contacto con oxígeno: 60 min,

Presión de oxígeno: 6 kg/cm<sup>2</sup>

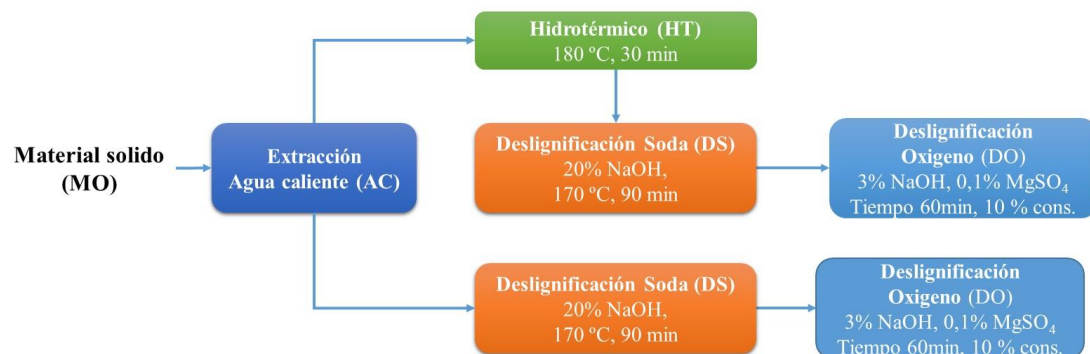
Carga de NaOH: 3 % sms

Carga de MgSO<sub>4</sub>: 0,1% - sms,

Temperatura: 100 °C

Consistencia: 10%,

Esta secuencia de deslignificación se observa en la Figura 25.



**Figura 25: Condiciones de las etapas de Oxígeno**

Al finalizar la etapa se determinaron: rendimiento, N° Kappa,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -celulosa (norma TAPPI T203 cm-99), Carbohidratos estructurales (NREL/TP -510- 42618), solubilidad en álcali de las pulpas (Norma TAPPI T235 cm-85) y contenido de cenizas.

### 8.1 Determinación de $\alpha$ , $\beta$ y $\gamma$ - celulosa (norma TAPPI T203 cm-99)

Esta determinación solamente es aplicable a pulpas químicas (blanqueadas o delignificadas) y consiste de una extracción alcalina secuencial a 25 °C con una solución



de NaOH (17,5% y 9,45%). La  $\alpha$ -celulosa es la fracción celulósica con un alto grado de polimerización y no degradada que resistente a la extracción secuencial. La  $\beta$ -celulosa es la fracción de celulosa soluble con un bajo grado de polimerización, que puede volver a precipitarse por acidificación, mientras que la  $\gamma$ -celulosa es el material restante en la solución, que consiste principalmente en hemicelulosas. La fracción soluble ( $\beta$  y  $\gamma$ -celulosa) se determina volumétricamente por oxidación con  $K_2Cr_2O_7$  en medio ácido.

## 8.2 Viscosidad

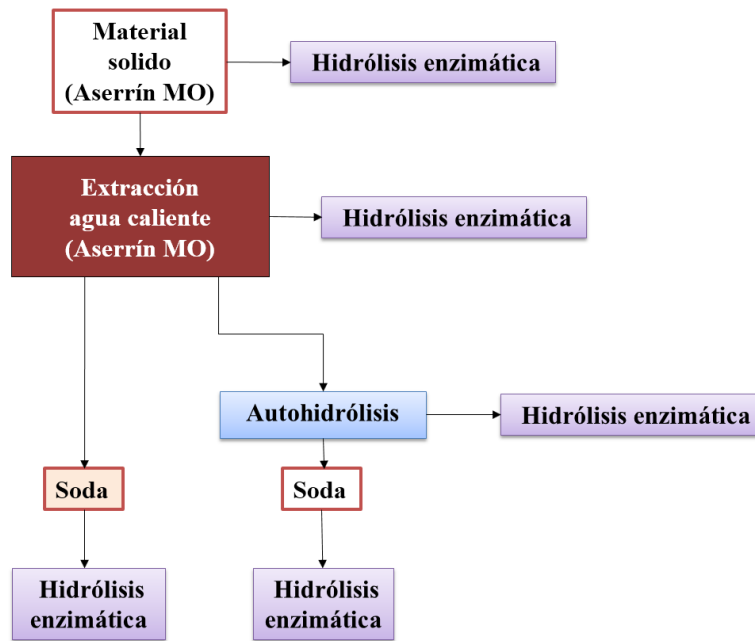
La viscosidad intrínseca se determinó según norma ISO 5351/1 - 1981 “Cellulose in dilute solutions - Determination of limiting viscosity number - Part 1: Method in cupri - ethylene-diamine (CED) solution”, a partir de una solución de celulosa en cuprietilendiamina 0,5 M como solvente, utilizando un viscosímetro capilar.

## 8.3 Solubilidad en álcalis $S_{10}$ y $S_{18}$

La solubilidad en solución de NaOH al 10% y 18% (p/p), llamadas  $S_{10}$  y  $S_{18}$ , respectivamente, se realizó según TAPPI T235 cm-00. Este método permite determinar el contenido de celulosa degradada de bajo peso molecular y las hemicelulosas que pueden ser solubilizadas en estas soluciones de NaOH. Los valores de solubilidad de las pulpas determinan su potencial para los diferentes grados de pulpas de disolución. El grado de pureza también puede ser expresado por  $S_{18}$  (cuanto menor es  $S_{18}$ , mayor es la pureza de la pulpa). En la caracterización de pulpas de disolución se utilizan, también, los valores de la resistencia de la pulpa a su disolución en soluciones alcalinas concentradas,  $R_{10\%}$  y  $R_{18\%}$ , siendo  $R_{10\%}$  igual a 100 menos  $S_{10}$ , y  $R_{18\%}$  igual a 100 menos  $S_{18}$ .

## **9. Potencialidad de los materiales pretratados para obtener azúcares fermentables mediante el tratamiento de hidrólisis enzimática**

La evaluación de la respuesta a la hidrólisis enzimática de la MO se realizó sobre materiales con distintos pretratamientos. Los sustratos utilizados se muestran en la Figura 26.



**Figura 26: Materiales que fueron sacarificados mediante hidrólisis enzimática**

Los materiales, sin y con pretratamiento, fueron sacarificados siguiendo la norma NREL-LAP (NRELTP-510-42629). La actividad de las celulasas fue expresada en términos de unidades de papel de filtro (Filter Paper Units, FPU) por mililitro de solución enzimática sin diluir.

La actividad de la  $\beta$ - glucosidasas se expresa en IU (International Units) que se define Como la cantidad de enzima requerida para liberar un  $\mu\text{mol}$  de azúcar reductor por minuto en condiciones estándares.

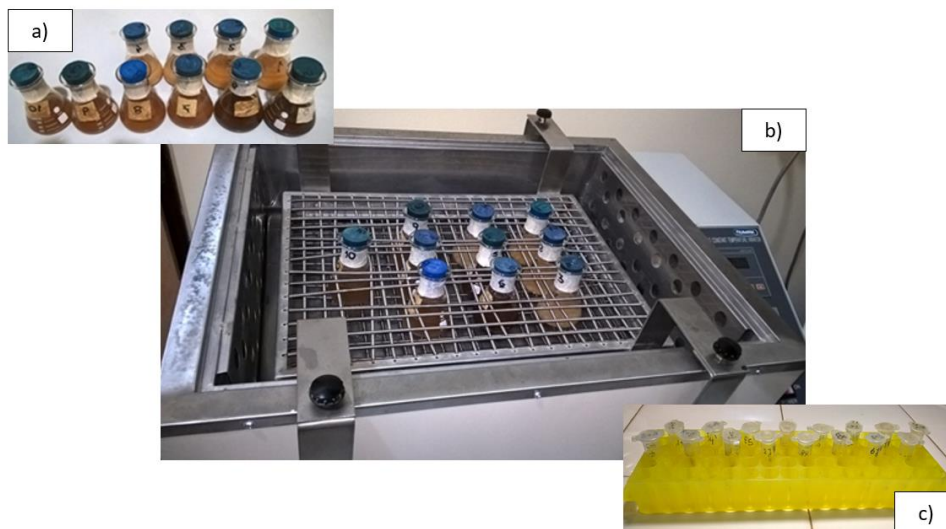
La actividad enzimática del complejo enzimático comercial Cellic CTec 2 de Sigma Aldrich fue determinada por el laboratorio de tratamiento enzimático del PROCYP, según la norma NRELTP-510-42628.

La actividad de las celulasas fue de 108,8 UI/mL, (97,2 UI/g). La actividad de las  $\beta$ -glucosidasas en unidades internacionales fue de 4367 UI.

Los ensayos de HE se realizaron a 1% de consistencia (base glucanos p/p), 130 rpm, pH 4,8 y 50°C, con una carga enzimática de 20 FPU/g glucanos (celulasas). Las hidrólisis se llevaron a cabo en Erlenmeyer de vidrio de 50 mL utilizando un baño térmico con agitación orbital (150 rpm).

Operatoria: Se pesó una cantidad de material de modo de tener en el sistema 0,5 g de glucanos y se llevó a un peso final de 50 g con una solución buffer citrato de sodio 0,05 M, pH 4,8. Se hizo vacío para evitar que el aire presente en el material sólido sea un

obstáculo en el contacto entre el líquido (conteniendo la enzima) y el material pretratado. Finalmente, se agregó el volumen apropiado de enzimas con micropipeta. Se monitoreó el rendimiento de la hidrólisis enzimática a las 3, 15, 24, 48 y 72 horas. Las experiencias se realizaron por duplicado. El baño térmico y los preparados se observan en la Figura 27.



**Figura 27: a) Erlenmeyer con muestras para ser hidrolizadas, b) baño térmico, y c) muestras extraídas para evaluar azúcares a diferentes horas**

Los azúcares reductores obtenidos fueron cuantificados por cromatografía líquida utilizando un equipo marca Waters con detector de índice de refracción. Se utilizó una columna Bio-Rad Aminex HP87H y se trabajó a 35°C y con un caudal de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4mM de 0,6 mL/min.

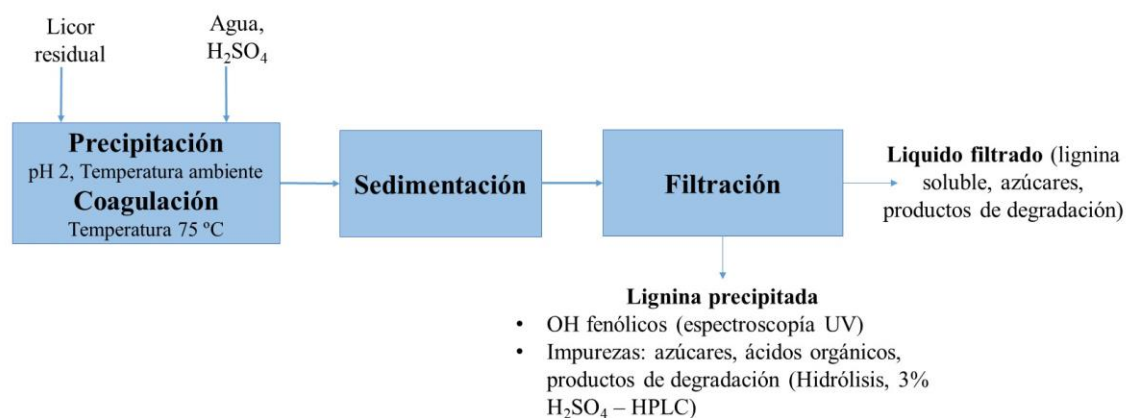
### 9.1 Determinación del rendimiento de hidrólisis enzimática

Los rendimientos de la hidrólisis enzimática se calcularon con la ecuación 7:

$$RHE(\%) = \frac{g \text{ glucosa} * 0,9}{g \text{ glucanos en la biomasa original}} * 100 \quad \text{Ec.7}$$

## 10. Obtención de lignina técnica

Las ligninas técnicas se obtuvieron a partir de los licores de la deslignificación de las secuencias AC/DS y AC/HT/DS por acidificación a pH 2,3 con ácido sulfúrico al 17% (p/p), a temperatura ambiente. La metodología experimental seguida en la recuperación de la lignina y los procedimientos de caracterización aplicados se muestran en la Figura 28.



**Figura 28: Esquema experimental de la precipitación de la lignina**

Las ligninas recuperadas se hidrolizaron con ácido sulfúrico al 3% (peso/peso) para determinar monosacáridos, y ácidos orgánicos presentes como impurezas. Su cuantificación se realizó por cromatografía líquida usando una columna Aminex HPX87H (BIO-RAD), con 4 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eluyente, un flujo de 0,6 mL/min, a 35 °C, y con detectores de índice de refracción y arreglo de diodos. El contenido de cenizas se determinó por calcinación a 700°C. La pureza de las muestras de lignina se determinó como la relación entre el peso del precipitado libre de impurezas y el precipitado tal como está. La determinación de los grupos hidroxilo fenólicos se realizó mediante espectroscopía UV, basada en la diferencia de absorción de unidades fenólicas en soluciones neutras y alcalinas a 300 y 360 nm (161).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. Recopilación bibliográfica, accesos a la información disponible

Al comienzo de la presente Tesis (2012), las hojas secas de *Moringa oleifera* se comercializaban en la ciudad de Posadas y se consumía como una hierba medicinal en el mate (origen Paraguay y Bolivia). Se encontraron numerosos trabajos referidos a las propiedades medicinales de sus hojas, sin embargo, se encontraron poca información respecto a las características y estructura de la madera de la planta de *Moringa oleifera*. Por lo tanto, una de las primeras actividades del trabajo de Tesis consistió en una extensa revisión bibliográfica en las bases de datos Scopus, Scirus, Science direct, entre otras (acceso gratuito desde la Universidad a través de la Biblioteca Electrónica de Ciencia y Tecnología). Además, se consultaron los sitios en Internet referidos a venta de suplementos dietarios y difusión de estos productos.

### 2. Obtención de la muestra de madera de *Moringa oleifera*

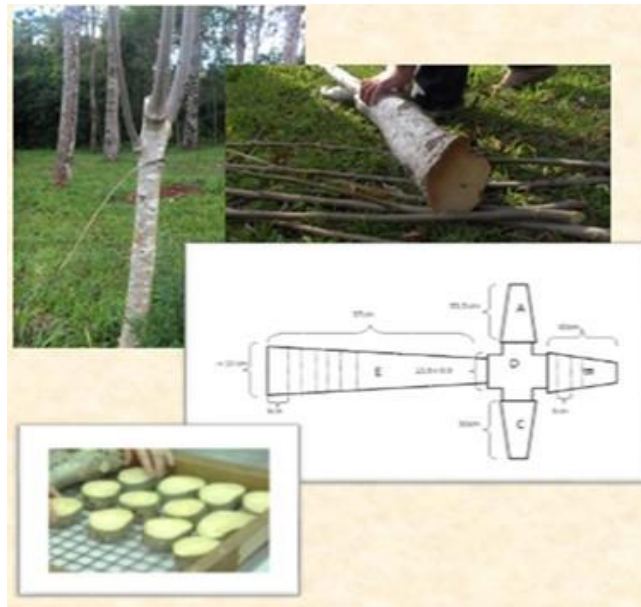
Se realizó la búsqueda de plantaciones de *Moringa oleifera* de 3 años o más en la región con la finalidad de obtener muestras de troncos de esta planta. La primera plantación se encontró en Asunción (Paraguay, ubicada a 400 km de Posadas, Misiones) pero no se pudo contar con estas muestras debido a inconvenientes de transporte y permisos difíciles de conseguir. El contacto con productores de la zona de Encarnación (Paraguay, limítrofe con Posadas) permitió obtener un árbol de 3 años con el que se realizaron varios ensayos y caracterizaciones preliminares. Posteriormente, se obtuvieron árboles de 8 años de un productor de hojas de la planta de la Cooperativa “Moringa Incluye” (Posadas, Misiones) a través de la firma de un convenio con la Universidad Nacional de Misiones.

### 3. Caracterización física y química

Las características del tronco y dimensiones de las toras de las maderas de ambas edades (3 y 8 años) se detallan a continuación.

#### 3.1 Caracterización física

La muestra del árbol de 3 años consistió de un tronco y tres ramas. El tronco principal tenía 57 cm de longitud con la base inferior ovalada, diámetro menor 10 cm y diámetro mayor 16 cm (Figura 29). En la parte superior del tronco, el diámetro menor fue de 9,5 cm y el diámetro mayor de 13,5 cm. El porcentaje de corteza del árbol fue de 21,7%.



**Figura 29: Tronco principal de árbol de 3 años antes y después de ser talado, identificación del tronco y ramas, rodajas del tronco**

La muestra del árbol de 8 años se trató de un tronco y dos ramas. El tronco principal fue de 150 cm de longitud con la base inferior ovalada, diámetro menor 25 cm y diámetro mayor 28 cm. En la parte superior del tronco los diámetros, menor y mayor, fueron de 18 cm y 20 cm, respectivamente (Figura 30). El porcentaje de corteza fue de 16,2 %.



**Figura 30: Tronco principal de árbol de 8 años; rodajas, chips y corteza**

La densidad básica (norma TAPPI T 258 om-94) de las maderas de 3 y 8 años fueron  $0,21 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  y  $0,24 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente. En la Figura 31 se muestran fotografías del procedimiento para la determinación de la densidad básica.



**Figura 31: Determinación de densidad de la madera (norma TAPPI T 258 om-94)**

Para ambas edades, la densidad básica promedio de la madera de *Moringa oleifera* fue similar al encontrado en las referencias bibliográficas ( $0,23 \text{ g/cm}^3$ , 9 años, África) (162). Sin embargo, los valores obtenidos son bajos si la comparamos con el rango de densidad básica utilizadas para la producción de pulpa y papel, que generalmente oscila entre  $0,30$  y  $0,60 \text{ g/cm}^3$  (163), y prácticamente la mitad si la comparamos con eucaliptos del Región Nordeste de Argentina, ( $0,48 \text{ g/cm}^3$ ) (164). El porcentaje de corteza fue menor en el árbol de 8 años en comparación con el más joven debido a su crecimiento en diámetro.

### 3.2 Caracterización química

En la Tabla 6 se indican los resultados de determinación del contenido de extractivos, lignina soluble e insoluble, contenido de cenizas y carbohidratos estructurales.

La madera de *Moringa oleifera* presenta un mayor contenido de almidón que las maderas de latifoliada comerciales. Este resultado permite concluir que es recomendable realizar una extracción en agua caliente como primera etapa de fraccionamiento debido al alto contenido de extractivos. El contenido de extractivos varió dependiendo de la edad, la muestra y el disolvente utilizado.

**Tabla 6: Composición química de las maderas de 3 y 8 años sobre madera total (smt) y sobre madera extraída (sme)**

Composición química	3 años	8 años
<b>Extractivos en agua caliente (%smt) *</b>	<b>16,46 ± 1,45</b>	<b>23,89 ± 0,36</b>
<b>Extractivos totales en etanol y agua caliente<sup>(a)</sup></b>	<b>16,90 ± 0,34</b>	<b>23,88 ± 0,48</b>
Extractivos en etanol (% smt) *	8,50 ± 0,34	8,86 ± 0,32
Extractivos en agua caliente (% smt) *	8,40 ± 0,00	15,02 ± 0,16
<b>Extractivos en diclorometano (% smt) *</b>	<b>0,71±0,00</b>	<b>1,12 ± 0,01</b>
<b>Carbohidratos extraíbles (Almidón) (% smt) *</b>	<b>0,41± 0,03</b>	<b>12,44 ± 0,31</b>
<b>Lignina Total</b>	<b>19,60 ± 0,05 (23,6) **</b>	<b>20,37 ± 0,3 (26,8) **</b>
Lignina Soluble (% smt) *	1,30 ± 0,03 (1,56) **	1,23 ± 0,03 (1,62) **
Lignina Insoluble (% smt) *	18,30 ± 0,02 (22,0) **	19,14 ± 0,27 (25,1) **
<b>Carbohidratos totales (% smt)</b>	<b>50,00 ± 0,05 (60,2) **</b>	<b>45,17 ± 0,05 (59,3) **</b>
Glucanos (% smt) *	38,40 ± 0,08 (46,2) **	34,95 ± 0,08 (45,9) **
Xilanos (% smt) *	8,10 ± 0,08 (9,75) **	7,99 ± 0,08 (10,5) **
Arabinanos (% smt) *	0,80 ± 0,02 (0,96) **	0,48 ± 0,02 (0,63) **
Galactanos (% smt) *	1,70 ± 0,10 (2,04) **	1,05 ± 0,11 (1,38) **
Mananos (% smt) *	1,00 ± 0,00 (1,20) **	0,70 ± 0,00 (0,92) **
Grupos Acetilos (% smt) *	1,70 ± 0,00 (2,05) **	2,17 ± 0,00 (2,85) **
<b>Hemicelulosas (% smt) ***</b>	<b>13,30 ± 0,28 (16,0) **</b>	<b>12,39 ± 0,29 (16,3) **</b>
<b>Cenizas a 525°C (% smt) *</b>	<b>10,40 ± 0,03**</b>	<b>3,92 ± 0,04</b>

<sup>(a)</sup> Extracción secuencial. Los porcentajes se expresan en base seca de: \* madera total (% smt), \*\* madera extraída (% sme). \*\*\* Las hemicelulosas se calcularon sobre la base de la suma de xilanos, galactanos, arabinanos, mananos y grupos acetilo.

El contenido de almidón extraído en agua caliente fue significativamente más alto en la muestra de 8 años en comparación con la muestra de 3 años. El contenido de almidón representa el 52% del total de extractivos en agua caliente en la MO de 8 años. La extracción en agua caliente, como primera etapa de un fraccionamiento, permitiría obtener una corriente líquida rica en almidón, fácilmente hidrolizables por enzimas  $\alpha$ -amilasas a glucosa fermentable (producción de combustible de primera generación). El contenido de cenizas en la muestra de 3 años de edad fue significativamente superior en comparación a la muestra de 8 años.



El contenido de hemicelulosas fue similar para ambas edades y se compone mayoritariamente de xilanos. El contenido de lignina es ligeramente superior en la madera de 8 años respecto de la de 3 años (26,8% y 23,6% respectivamente), al compararla sobre una base libre de extractivos. El contenido de glucanos también fue similar en ambas especies, correspondiendo el 96% de los glucanos a celulosa de alto peso molecular ( $\alpha$ -celulosa).

Los contenidos de alfa, beta y gamma celulosa (holocelulosa) se determinaron en la madera de 8 años ya que se busca el aprovechamiento de productos de alto valor agregado a partir de árboles adultos. En la Tabla 7 se presentan los contenidos de alfa, beta y gamma celulosa.

**Tabla 7: Contenidos de alfa, beta y gamma celulosa expresados en base a los carbohidratos estructurales totales (holocelulosa) y en base a la madera extraída**

	Holocelulosa (% sht*)	Holocelulosa (% sme**)
Alfa celulosa	59,93 $\pm$ 0,06	43,93
Gamma celulosa	31,29 $\pm$ 0,26	22,94
Beta celulosa	8,78 $\pm$ 0,32	6,43
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>73,31</b>

Los porcentajes se expresan en base seca de: \* holocelulosa total (% sht), \*\* madera extraída (% sme).

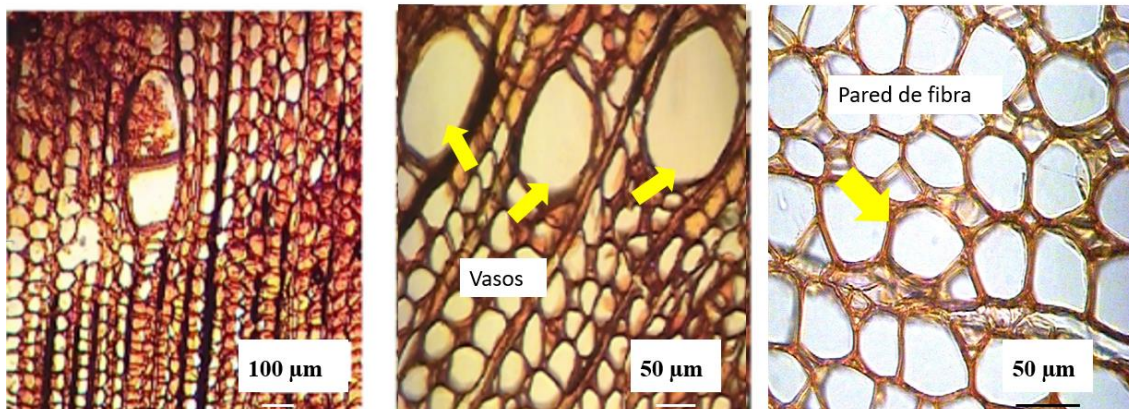
El contenido de alfa celulosa expresado en base a la holocelulosa total fue de casi 60%. El alto contenido de alfa celulosa hace de la *Moringa oleifera* una materia prima interesante para la producción de pulpa para disolver, celulosa nanofibrilada o celulosa microfibrilada.

Las bibliografías sobre la composición química de la madera de Moringa son escasas, se pueden citar los trabajos de Khider y Elsaki (162) y Cobas *et al.* (27) que realizaron una cuantificación del contenido de celulosa (52,9 % y 53,40 %), lignina (24,9 % y 17,7 %) y cenizas (4,6 % y 6,1 %) respectivamente. Si bien la determinación se realizó con una norma diferente a la empleada en la tesis, los valores de celulosa son más elevados, si lo comparamos con la MO (8 años), mientras que los valores de lignina y cenizas son similares si los comparamos con la MO (8 años) como se indica en la Tabla 6. Para la determinación de los extractivos con diferentes solventes en el trabajo de Khider y Elsaki (162) utilizaron métodos diferentes a los utilizados en la tesis (método NREL), por lo tanto no se compararon.

Los contenidos de holocelulosa y alfa-celulosa obtenidos para la MO de 8 años (Tabla 7) son ligeramente superiores a los reportados por Khider y Elsaki (162) (68,5% y 42,6% respectivamente).

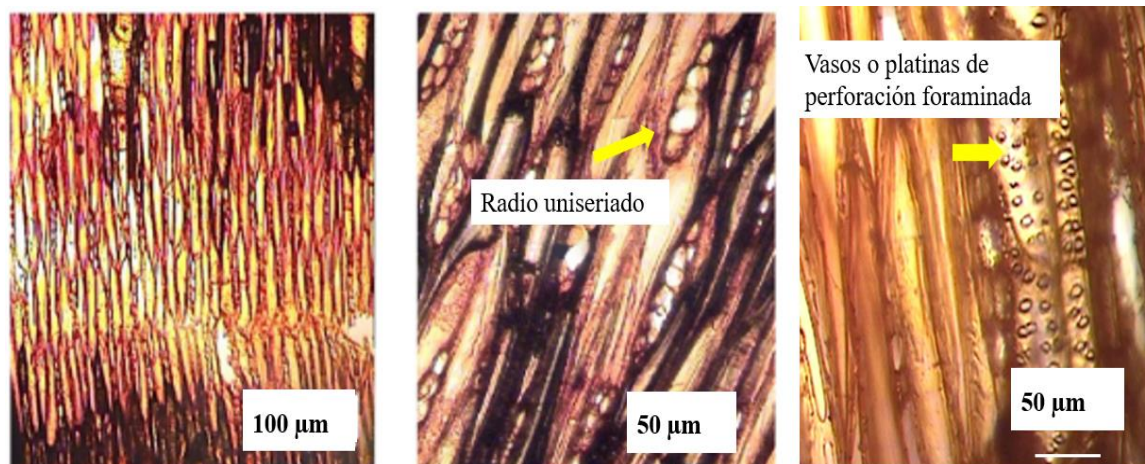
#### 4.1 Cortes histológicos de la muestra de madera

Las imágenes de las secciones histológicas obtenidas por microscopía óptica se muestran en las Figuras 32 a 34. En las secciones transversales se observan fibras libriformes de paredes delgadas, porosidad difusa, vasos solitarios y no presenta un patrón definido.



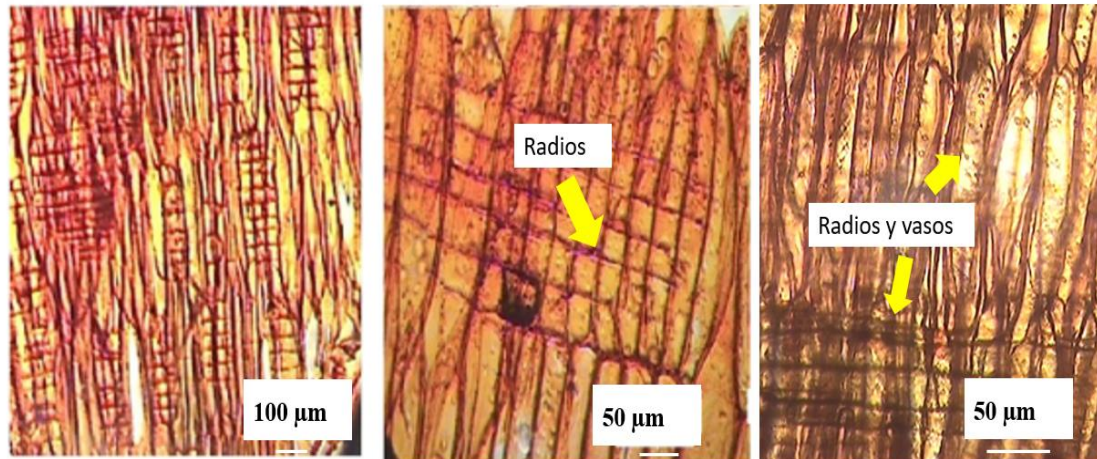
**Figura 32:** Cortes transversales de la madera de *Moringa oleifera* (objetivos 4X, 10X y 20X)

En las secciones tangenciales se pueden observar las perforaciones de los vasos (orificios o agujeros de forma redondeada) conocidas con el nombre de platinas de perforación foraminada, los radios son uniseriados y biseriados de 1 a 9 celdas en altura, (Figura 33).



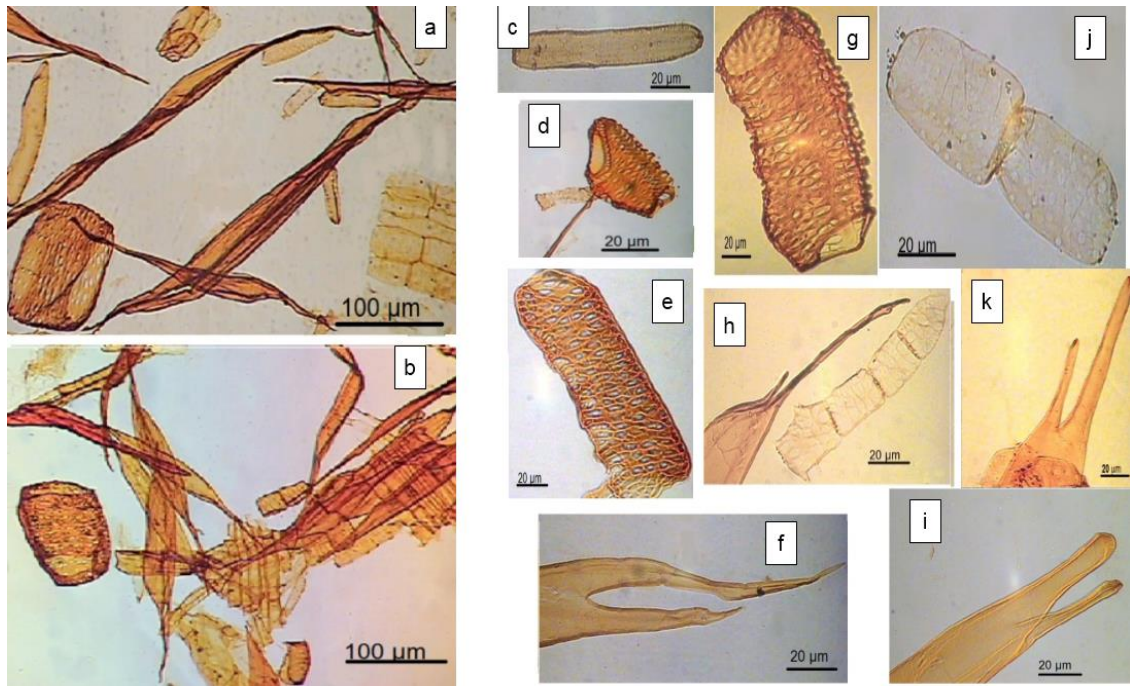
**Figura 33:** Cortes tangenciales de la madera de *Moringa oleifera* (objetivos 4X, 10X y 20X)

Las secciones radiales muestran radios leñosos no homogéneos y las fibras ensanchadas en su parte central (Figura 34). Esta y otras formas peculiares de fibras se muestran en la Figura 35. Se puede observar una gran cantidad de células parenquimáticas, que justifican el alto contenido de extractivos en la madera.



**Figura 34: Cortes radiales de la madera de *Moringa oleifera* (objetivos 4X, 10X y 20X)**

Las fibras son muy anchas en el centro y de paredes delgadas, y colapsan fácilmente en forma de cintas (Figura 35 a y b). Algunas fibras tienen bifurcaciones en los extremos (f, h, i y k). Este tipo de fibras predicen un comportamiento de fácil fibrilación frente a la acción mecánica de refino. Los vasos también tienen formas peculiares, con paredes espiraladas (d, e, g,) y con paredes continuas (c, j).



**Figura 35: Imágenes de microscopía óptica de fibras (a, b) (objetivo 4X). Extremos de fibras (f, h, i, y k) y elementos del vaso (c, d, e, g y j), (objetivo 20X)**

#### 4.2 Parámetros biométricos de la *Moringa oleifera*

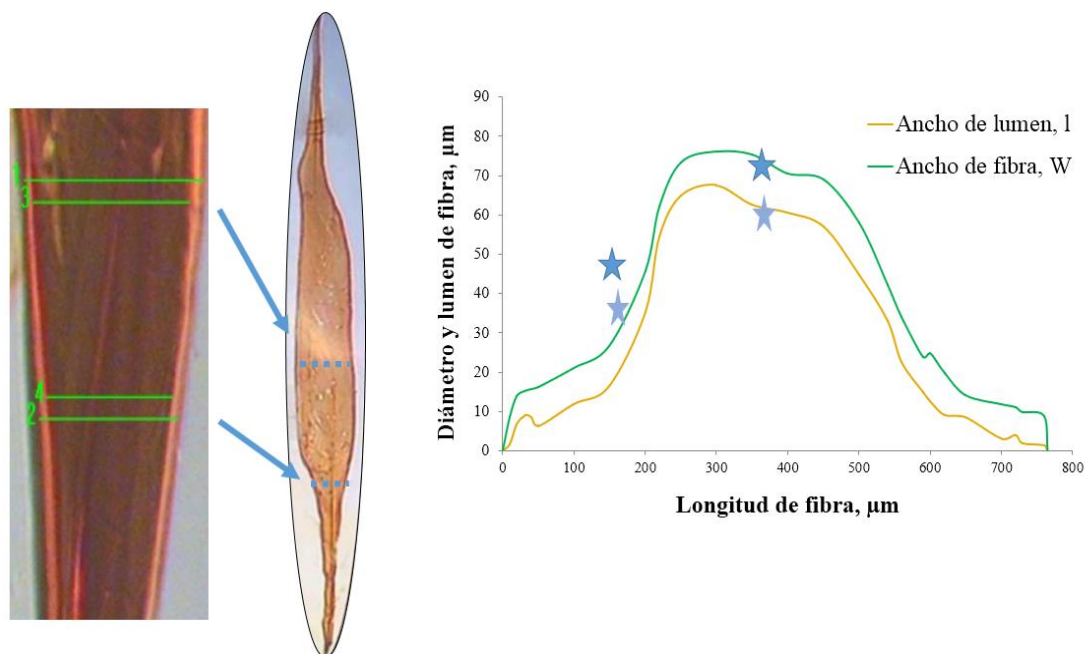
Los parámetros biométricos de la fibra de *Moringa oleifera* se detallan en la Tabla 8. Se incluyen, con fines comparativos, valores de esta especie encontrada en la bibliografía y valores de eucaliptos y de bagazo. Las dimensiones de las fibras varían entre las especies y en la misma especie dependiendo del clima, el suelo y la posición en el tallo. Por lo tanto, es muy difícil hacer comparaciones entre fibras que, por ejemplo, no provienen de la misma región. Sin embargo, en términos generales, se puede decir que las fibras de *Moringa oleifera* tienen una longitud típica de las latifoliadas, aunque las fibras parecen ser más cortas que las informadas por Ekhuemelo y Udo (165) originarias de Nigeria. Por el contrario, las fibras son mucho más anchas que otras especies, según este trabajo y los de Carlquist (166) y Cobas *et al.* (27). Los valores reportados por Ekhuemelo y Udo (165) son atípicos, considerando las formas de las fibras como fueron mostradas en las Figuras 34 (a) y 34 (b).

**Tabla 8: Dimensiones de las fibras de las muestras de *Moringa oleifera* y otras especies de madera**

Fuente de fibra	Dimensiones promedios			Origen	Ref.
	L (mm)	W ( $\mu\text{m}$ )	w ( $\mu\text{m}$ )		
<i>M. oleifera</i> (8 años)	1,06	73,5 ( $\pm 15,5$ ) *	4,19 ( $\pm 0,98$ ) *	NEA	Esta Tesis
<i>M. oleifera</i> (3 años)	0,92	55,8 ( $\pm 12,5$ ) *	4,08 ( $\pm 0,80$ ) *	NEA	Esta Tesis
<i>M. oleifera</i>	0,59	50,0	2,14	Arabia India	(166)
<i>M. oleifera</i> (1año)	0,78	76,0	2,63	Misiones	(27)
<i>M. oleifera</i> (1año)	1,21	15,0	3,11	Nigeria	(165)
<i>M. oleifera</i> (3 años)	1,23	15,0	3,80	Nigeria	(165)
<i>M. oleifera</i> (5 años)	1,27	15,1	4,60	Nigeria	(165)
<i>E. grandis</i> (5 años)	0,93	13,0	3,40	NEA	(101)
<i>E. grandis</i> (9 años)	0,92	16,1	3,50	NEA	(101)
<i>E. grandis</i> (18 años)	0,98	15,1	3,50	NEA	(101)
<i>E. grandis</i>	0,96	13,6	3,20	India	(101)
<i>Bagazo de caña</i>	1,59	21,0	5,63	India	(101)

NEA: nordeste argentino; \*DS

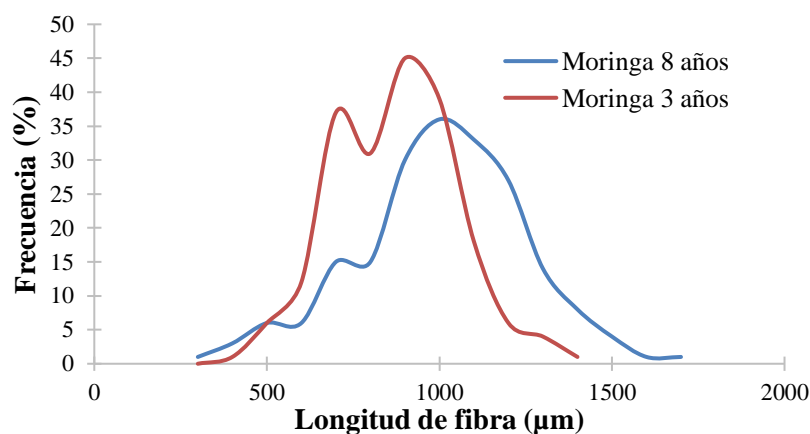
Los diámetros y lumenes de las fibras se obtuvieron del promedio de dos mediciones en cada fibra (centro de la fibra y  $\frac{3}{4}$  partes de su longitud) debido a la forma irregular de las fibras (Figura 36).



**Figura 36. Determinación del ancho de fibra (W), ancho de lumen (l) y espesor (w) promedio de una fibra de *Moringa oleifera***

Los anchos promedios para las maderas de 3 y 8 años fueron 55,8  $\mu\text{m}$  (espesor de pared: 4,08  $\mu\text{m}$ ) y 73,5  $\mu\text{m}$  (espesor de pared: 4,19  $\mu\text{m}$ ), respectivamente.

La distribución de la longitud de fibras para cada una de las maderas se presenta en la Figura 37. La moringa de 3 años muestra una distribución bimodal de la longitud de fibra. El rango de longitud de fibra de la madera de 3 años comprende el 76% de las fibras entre 700 y 1100  $\mu\text{m}$ , mientras que, en la madera de 8 años el 63% de las fibras medidas son más largas, entre 900 y 1300  $\mu\text{m}$ . Esto es comprensible si se tiene en cuenta la diferencia de edad de los árboles.



**Figura 37: Distribución de longitud de fibra de *Moringa oleifera* de 3 y 8 años**

#### 4.3 Índices de calidad de pulpa para papel

Los índices de calidad de pulpa para papel fueron desarrollados para la evaluación de la aptitud papelera de maderas tropicales (101), estos índices se presentan en la Tabla 9. El coeficiente de rigidez (CR) relaciona el espesor y el radio de una fibra. Los valores obtenidos para ambas edades fueron inferiores al 50%. Los valores de  $\text{CR} < 50\%$  indican una buena capacidad de las fibras para colapsarse y aumentar el área superficial para las uniones fibra-fibra en el papel contribuyendo positivamente con las propiedades de resistencia mecánica del papel (101).

El coeficiente de flexibilidad (CF), también es un índice de la capacidad de las fibras para colapsar y mejorar la unión fibra-fibra en el papel. Los valores de CF para *Moringa oleifera* son mayores a 50 indicando pulpas con buenas resistencias mecánicas, especialmente a la tracción y el reventamiento.

El Índice de fieltabilidad (Fel), que relaciona la longitud con el ancho de la fibra es muy bajo, en comparación con el bagazo y el eucalyptus, debido al elevado ancho de la fibra

de MO en las dos edades analizadas. Los valores de FeI entre 70 y 80 determinan pulpas con buena resistencia al rasgado.

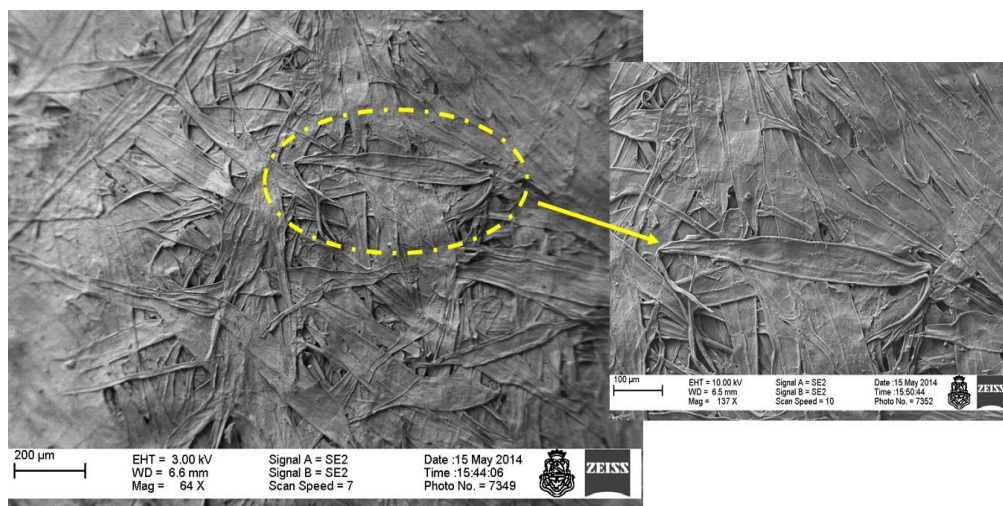
El índice de Runkel (R) se relaciona con la rigidez de la fibra (capacidad de colapsar) y la resistencia de la fibra (espesor de pared). Los valores de R fueron significativamente más bajos que los de las otras especies. El índice de Runkel correlaciona muy bien con la densidad básica (101) ello explicaría estos valores atípicos, si se compara con otras especies con aptitud papelera.

El análisis de los índices de calidad de pulpa permiten señalar que las fibras de MO producirán pulpas con una buena capacidad de enlace fibra-fibra debido a la colapsabilidad de las mismas pero con pobre resistencia a rasgado debido a un índice de fieltabilidad significativamente bajo. Ekhuemelo y Udo (165) obtuvieron los índices de calidad de pulpa para diferentes edades, con fines comparativos, en la Tabla 9 se muestran solo los valores calculados a partir de los datos biometricos de la Tabla 8 para MO (5 años). Los resultados fueron muy diferentes a los obtenidos en la presente tesis para 3 y 8 años, esto es debido a que el ancho de fibra indicado por los autores es muy bajo (15  $\mu$ m).

**Tabla 9: Índices de calidad de pulpa para papel**

Índice	<i>M. oleifera</i> 3 años	<i>M. oleifera</i> 8 años	<i>M. oleifera</i> 5 años (165)	Bagazo de caña (167)	Bagazo de caña (168)	EG, 5-18 años (101)	<i>Eucalyptus</i> (169)
CR (%)	15,0	11,0	61	22,0	72,0	43 - 52	28,0 - 63,0
CF (%)	85,4	88,6	69	52,2	29,3	48 - 57	34,0 - 72,0
Fel (%)	16,5	14,4	84	83,0	70,6	57 - 72	25,3 - 55,2
R	0,17	0,13	0,87	0,80	2,5	0,77 - 1,10	0,40 - 1,76

En la Figura 38 se observa una microfotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una hoja formada por el disgregado de fibras sin refinar, donde se observa como las fibras se encuentran colapsadas, sin embargo como su forma no es uniforme puede generar superficies debiles (menor resistencia mecánica). La calidad de la fibra de ambas edades estudiadas son típicas de la madera juvenil.



**Figura 38:** Hoja elaborada a partir de fibras de *Moringa oleifera*. Imagen obtenida en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX-UNC)

En base a los parámetros biométricos y fibrosos, se concluye que la *Moringa oleifera* no es adecuada para la producción de pulpa para papel. Sin embargo, teniendo en cuenta su alto contenido de alfa-celulosa, podría ser aprovechada como una materia prima celulósica para producir celulosa nano o microfibrilada y pulpa para disolución.

#### 4. Estrategia de fraccionamiento: Obtención de pulpa marrón

##### 5.1 Ensayos preliminares de deslignificación

Se realizaron tratamientos preliminares de deslignificación soda-antraquinona (DS-AQ) para encontrar las condiciones que permitieran alcanzar un valor de kappa objetivo de  $18 \pm 2$  (grado de deslignificación usual en pulpas químicas marrones de latifoliadas). Se probaron condiciones usadas en trabajos previos realizados en el PROCyP para deslignificar chips de *Eucalyptus*.

En la Tabla 10 se presenta un resumen de las condiciones empleadas y los datos de rendimiento y número kappa obtenidos para los chips de *Moringa oleifera* (MO) y *Eucalyptus grandis* (EG), este último usado como referencia.

El valor de kappa obtenido para MO fue superior al valor deseado (kappa 18) por lo tanto se decidió extender el tiempo de deslignificación a 90 minutos. En el caso de EG, se propuso disminuir el tiempo de deslignificación a 45 minutos debido a que el valor de kappa fue levemente inferior a 18.



**Tabla 10: Resultado de los tratamientos preliminares soda-AQ**

<b>Materia prima</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Rendimiento depurado (%)</b>	<b>Kappa</b>
<b>MO-a</b>	170 °C, 30 min, 20% NaOH sms y 0,1% AQ sms	<b>54,41</b>	<b>40,8</b>
<b>MO-b</b>	170 °C, 60 min, 20% NaOH sms y 0,1% AQ sms	<b>42,33</b>	<b>27,0</b>
<b>EG</b>	170 °C, 60 min, 20% NaOH sms y 0,1% AQ sms	<b>42,60</b>	<b>14,6</b>

### 5.2 Estrategia de fraccionamiento: extracción con agua caliente y deslignificación con soda-AQ (AC/DS-AQ)

Los resultados de la etapa de extracción en agua caliente y de la etapa de deslignificación soda-AQ de los chips de MO y EG se presentan en la Tablas 11 y 12, respectivamente. La muestra de chips de EG se usó como referencia de una materia prima convencional utilizada en la industria papelera.

**Tabla 11: Rendimiento y cantidad material extraído en agua caliente (etapa AC)**

<b>Materia prima</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Rendimiento (%)</b>	<b>Extraído (%)</b>
MO	120°C, 60 min, L/M 6,4	86,9	13,1
EG	120°C, 60 min, L/M 4,3	99,2	0,8

El tratamiento con agua caliente (AC) extrajo 13,1% del material y representa un 51% del total de los extractivos (extraíbles en alcohol + agua) presentes en los chips de MO (Tabla 6). La composición parcial del extracto acuoso fue 1,85% de glucanos, y 0,33% de ácido acético. El contenido de glucanos se debe a la presencia de almidón en esta materia prima como componente principal del extracto acuoso. La eficiencia de extracción del almidón en esta etapa fue baja ya que sólo se extrajo un 15% del mismo, esto se debe fundamentalmente a la granulometría del material, en esta etapa se utilizaron chips mientras que en la determinación analítica se utiliza aserrín de tamaño menor a 0,18 mm (pasa 80 mesh). Prácticamente, no se extrajeron componentes solubles en agua en el tratamiento del EG (0,75%).

**Tabla 12: Resultados del pulpado soda-AQ**

Materia prima	Condiciones	Rendimiento Etapa (% sme)	Kappa
MO	170 °C, 90 min, 20% NaOH sms y 0,1% AQ sms	<b>40,8 (35,5) *</b>	<b>19,5</b>
EG	170 °C, 45 min, 20% NaOH sms y 0,1% AQ sms	<b>43,8 (43,4) *</b>	<b>17,0</b>

(\*) Rendimiento Etapa (% sobre madera inicial) = Rendimiento Etapa AC\* Rendimiento DS-AQ \*100

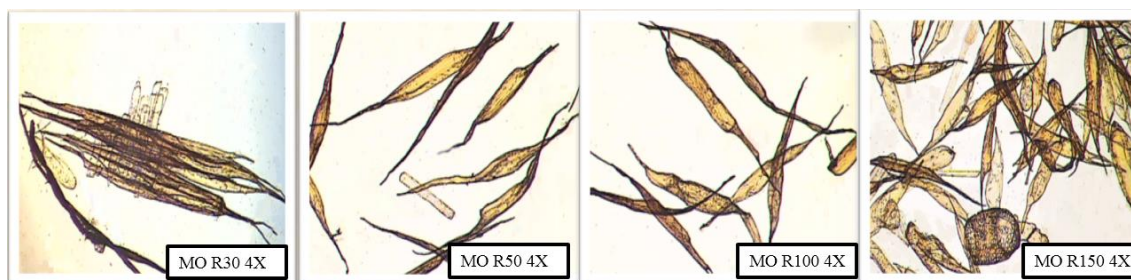
Las condiciones seleccionadas para ambos materiales permitieron alcanzar un kappa objetivo similar a 18. El tiempo requerido para alcanzar el kappa objetivo para la MO fue el doble respecto al utilizado para EG y el rendimiento de la etapa fue levemente inferior en la MO.

Los resultados de la clasificación de fibras por longitud, de ambas pulpas, en el equipo tipo Bauer Mc-Nett se presentan en la Tabla 13.

**Tabla 13: Resultados del ensayo de clasificación de fibras en equipo Bauer - McNett**

Fracción de fibras	MO (%)	EG (%)
Retenido 30 mesh (R30)	0,2 ± 0,1	7,6 ± 2,6
Retenido 50 mesh (R50)	51,6 ± 8,3	63,0 ± 0,5
Retenido 100 mesh (R100)	23,5 ± 4,9	18,3 ± 3,0
Retenido 150 mesh (R150)	10,5 ± 5,1	3,8 ± 0,6
Pasa 150 mesh (P150)	14,2 ± 1,6	7,4 ± 0,3

Ambas especies contienen escasa proporción de fibras largas (R30), se componen de fibras cortas ya que aproximadamente el 75% y 81% de las fibras fueron retenidas en las mallas de 50 y 100 mesh en las pulpas de MO y EG, respectivamente. MO contiene casi el doble de finos que EG (fracción de pulpa P150). En la Figura 39 se observan imágenes de microscopio óptico de las diferentes fracciones obtenidas de la clasificación Bauer McNett de la pulpa de MO.



**Figura 39: Fracciones de pulpa de MO obtenidas a partir de la clasificación Bauer McNett (R30, R50; R100 y R150) observadas a través de un microscopio óptico (4X)**

### 5.3 Potencialidad como pulpa para hacer papel

La evaluación del potencial de las pulpas marrones de MO y EG, obtenidas en la primera estrategia de fraccionamiento (AC/DS-AQ) se realizó a partir del desarrollo de las propiedades mecánicas de las pulpas con la acción mecánica de refino. El número de revoluciones aplicados, el grado de refino (medido a través de la resistencia al drenaje por el método Schopper-Riegler, °SR) de las pulpas sin refinar y refinadas, y los consumos de energía de las pulpas marrones AC/DS-AQ de MO y EG se presentan en la Tabla 14.

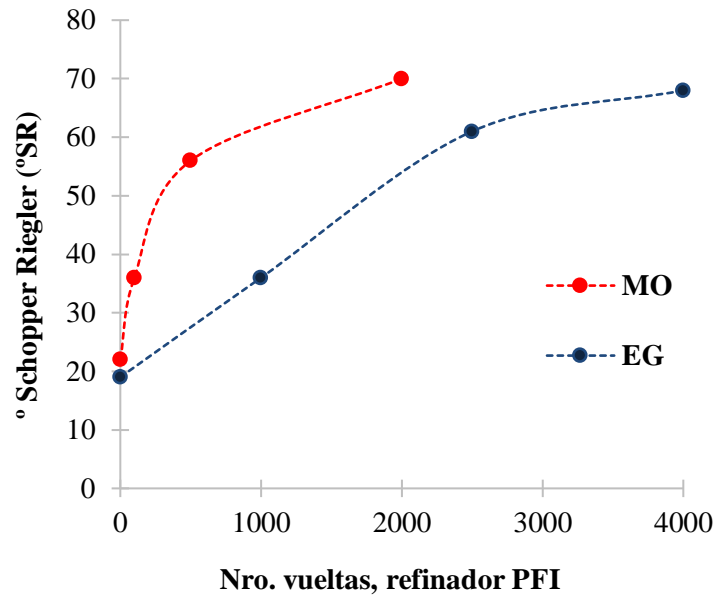
**Tabla 14: Resumen de los resultados del refino de pulpas de *Moringa oleifera* (MO) y *Eucalyptus grandis* EG utilizando en refinador de laboratorio PFI**

Ptos. curva de refino	Vueltas PFI	Consumo de energía kWh/t	Schopper Riegler °SR
MO1	0	0	22
MO2	100	100	36
MO3	500	233	56
EG1	0	0	19
EG2	1000	467	36
EG3	2500	1000	61

Las pulpas sin refinar tienen una drenabilidad similar (22 y 19°SR), levemente superior en la pulpa de MO debido al mayor contenido de finos (P150). El consumo de energía en el refinador PFI, para alcanzar el mismo grado de refino (36 °SR) fue significativamente menor para la pulpa de MO comparado con la pulpa de EG (100 y 467 kWh/t respectivamente).

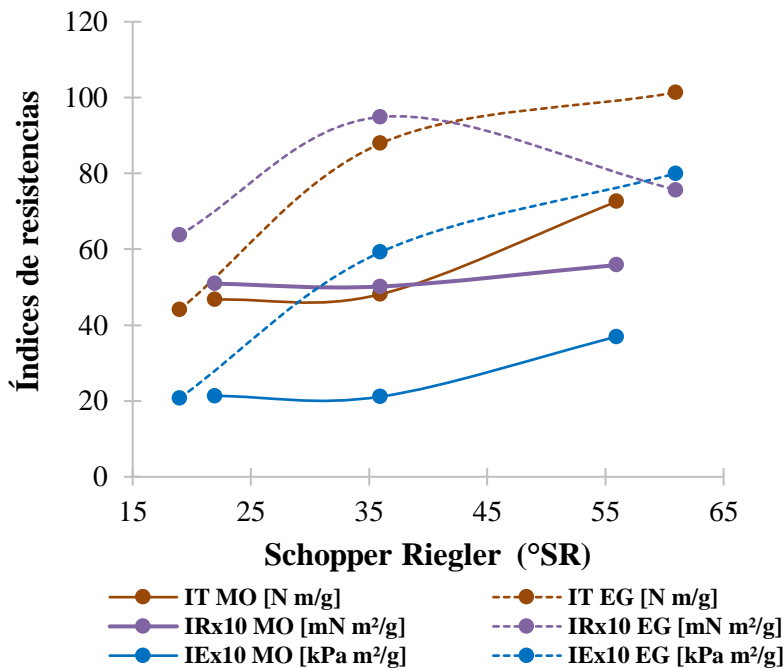
La evolución de la resistencia al drenaje con el refino, de ambas pulpas, se presentan en la Figura 40, donde se evidencia que la pulpa marrón AC/DS-AQ de MO se refina más fácilmente que la pulpa marrón de EG con similar deslignificación ( $\kappa 18+/-2$ ).

La evolución de los índices de las principales propiedades de resistencias mecánicas (Índice de Tracción, IT; Índice de Explosión, IE; e Índice de Rasgado, IR) con el grado de refino (°SR) se muestran en la Figura 41. Se observa que todas las resistencias de la pulpa de MO son inferiores comparadas con la pulpa EG.



**Figura 40: Evolución de la resistencia al drenaje (°SR) con el número de vueltas en refinador aplicadas a las pulpas marrones de MO y EG**

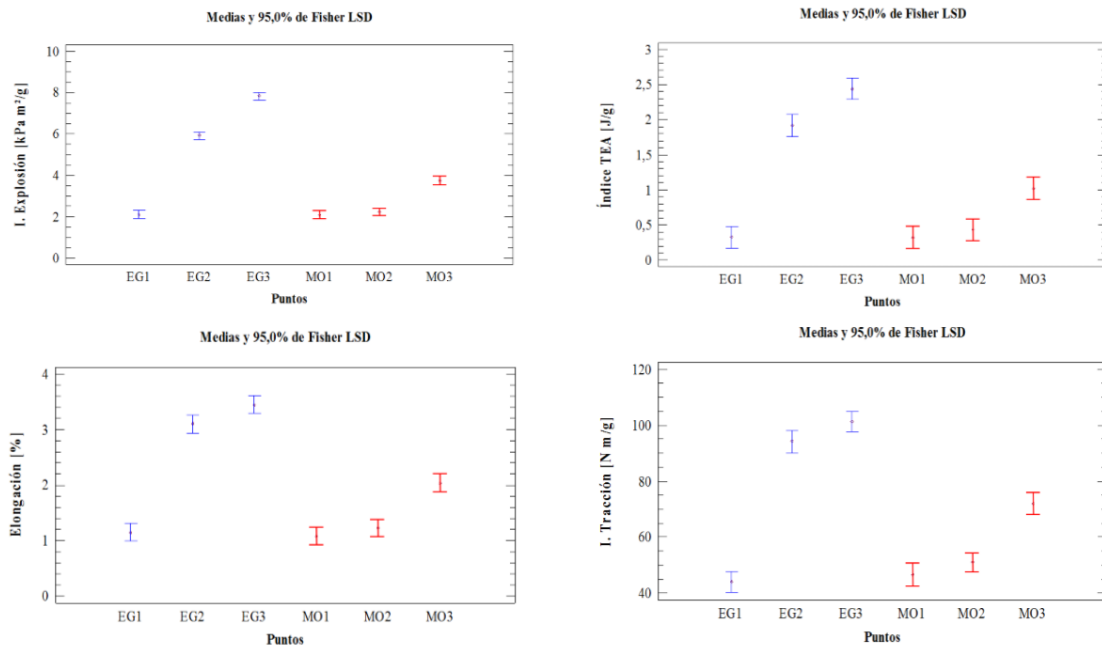
El análisis de los parámetros biométricos de las fibras de MO y de los índices de calidad de pulpa predecían fibras fácilmente colapsables, contribuyendo positivamente a las resistencias a la tracción, no obstante, el bajo índice de fieltabilidad nos indicaba que las pulpas tendrían pobre resistencia al rasgado.



**Figura 41: Evolución de las propiedades físico-mecánicas de los papeles elaborados a partir de la pulpa marrón de MO y EG con el grado de refino (°SR)**

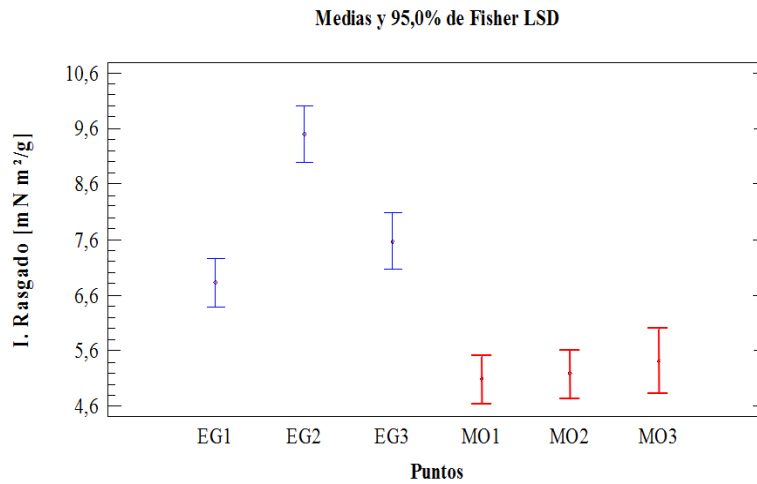
Los gráficos de medias de las propiedades físico-mecánicas se presentan en las Figuras 42 y 43. Los índices de resistencia a la explosión, tracción, elongación e índice TEA de la pulpa de MO no presentan diferencias estadísticamente significativas entre 0 y 100 vueltas en el refinador PFI, tampoco si lo comparamos con las resistencias de la pulpa de EG sin refinar (0 vueltas PFI).

Las muestras de pulpa refinadas a 500 vueltas en PFI de MO muestran diferencias estadísticamente significativas con los puntos a 1000 vueltas y 2500 vueltas de la pulpa de EG (Figura 42). Esto evidencia fibras más débiles en la MO y que la aplicación del refinado produce fácilmente la desestructuración de la pared fibrosa con generación de cortes y finos fibrilares.



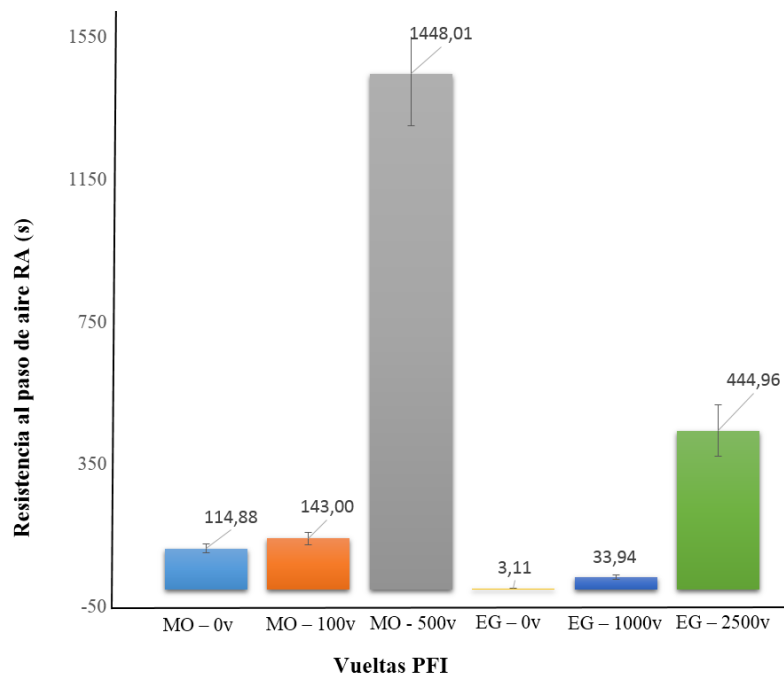
**Figura 42: Gráfico de las respuestas a la explosión, elongación, tracción y TEA de los papeles elaborados a partir de las pulpas marrones de MO (rojo) y EG (azul)**

El índice de rasgado de las pulpas sin refinar y refinadas, a diferentes números de vueltas en el refinador PFI, de MO no muestra diferencias estadísticamente significativas entre ellas. Sin embargo, las pulpas de EG sin refinar y refinadas muestran diferencias estadísticamente significativas entre sí y con las pulpas de MO. Los valores de índice de rasgado de la pulpa de MO son menores que las alcanzadas por la pulpa de EG, lo cual podría deberse a que tiene una mayor longitud promedio de fibra ya que la resistencia al rasgado es una propiedad que se encuentra muy relacionada con este parámetro (Figura 43).



**Figura 43:** Gráfico de las respuestas a la resistencia al rasgado de los papeles elaborados a partir de las pulpas de MO (rojo) y EG (azul)

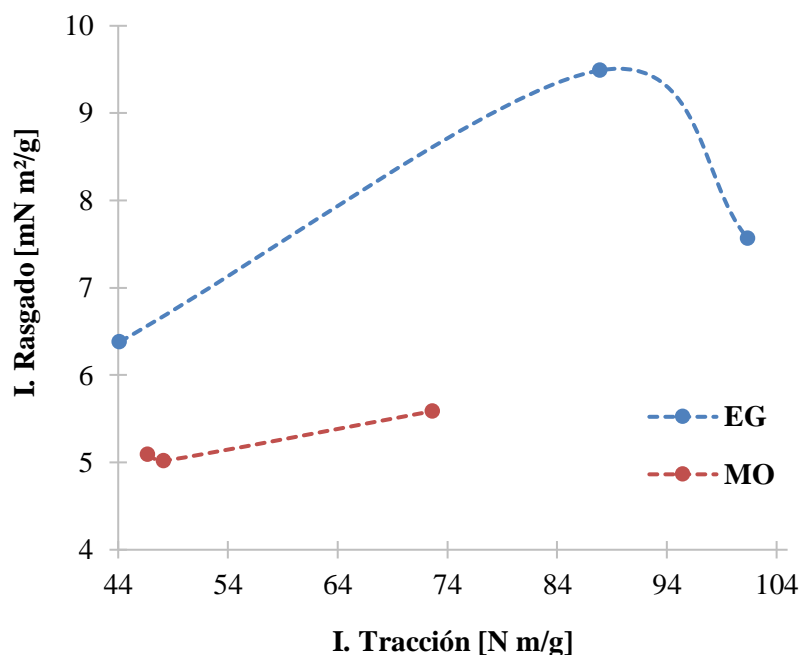
La resistencia al paso del aire (RA) aumenta con el grado de refinado debido a que la hoja se vuelve más cerrada como consecuencia del aumento de la superficie de adhesión entre fibra (Figura 44). La RA en la pulpa de MO sin refinar es 37 veces mayor respecto a la pulpa de EG sin refinar y esta diferencia se reduce a 4 veces si las pulpas son refinadas a 36°SR. Esto puede explicarse a través de la morfología de la fibra de MO, que es más ancha comparada con el EG, produciendo un entramado más cerrado, aún en las hojas obtenidas de pulpa sin refinar (fibras que colapsan fácilmente sin acción de refinado).



**Figura 44:** Gráfico de respuestas a la resistencia al paso del aire de los papeles elaborados a partir de pulpas de MO y EG

Otra forma de evaluar la aptitud de una pulpa celulósica para un determinado uso es a través de la representación gráfica de las propiedades físico-mecánicas críticas del papel para esa aplicación. En el caso de pulpas destinadas a la fabricación de papeles de impresión y escritura se grafica el I. de rasgado vs el I. de tracción para determinar la resistencia máxima que se puede alcanzar con el refino antes que las fibras comiencen a deteriorarse por la acción mecánica. En la Figura 45 se observa, claramente, que la MO presenta un bajo I. de Rasgado en todo el rango de I. de Tracción evaluado en comparación con una materia prima utilizada en la obtención de pulpas comerciales para fabricación de papel. Esto lleva a concluir que la pulpa de MO solo se podría utilizar, en la fabricación de papeles de impresión y escritura, como componente de empastes conteniendo otro tipo de fibras para mejorar la resistencia del rasgado del producto final (por ejemplo, pulpa de fibra larga).

No obstante, el bajo consumo de energía requerido para fibrilación, presupone una buena aptitud de la MO para la producción de celulosa microfibrilada. La energía es el componente principal del costo de este producto.



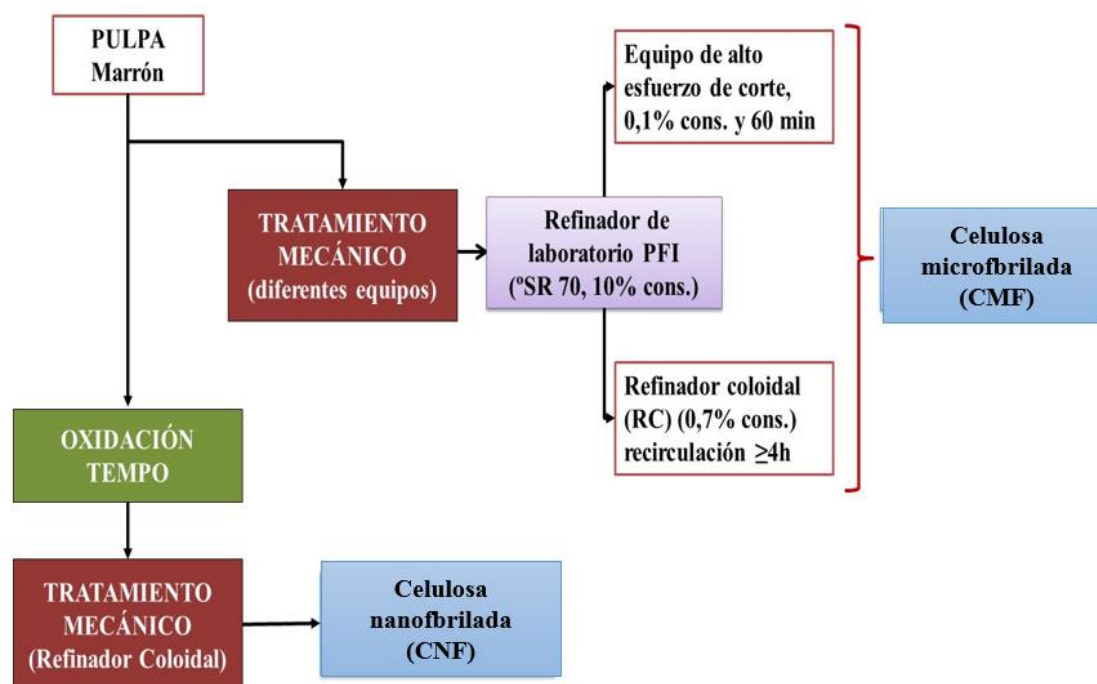
**Figura 45:** Gráfico del I. Rasgado vs. I. Tracción de la MO y EG

#### 5.4 Potencialidad para la producción de celulosa microfibrilada (CMF) y nanofibrilada (CNF)

En este apartado se analiza la potencialidad de la pulpa marrón de MO como materia prima para la producción de celulosa micro y nanofibrilada respecto de la pulpa de EG (material de comparación). Las pulpas de MO y EG se refinaron, en una primera etapa, con un refinador de laboratorio PFI hasta llegar a un grado de refino similar (aproximadamente 70 °SR) y posteriormente se fibrilaron con un equipo de alto esfuerzo de corte y con un refinador coloidal.

Paralelamente se obtuvo celulosa micro y nanofibrilada con la combinación de un tratamiento químico con TEMPO seguido de un tratamiento mecánico en el refinador coloidal (RC).

Los tratamientos empleados en la nano-microfibrilación de la pulpa marrón con un fraccionamiento AC/DS-AQ de MO y EG se presentan en la Figura 46.



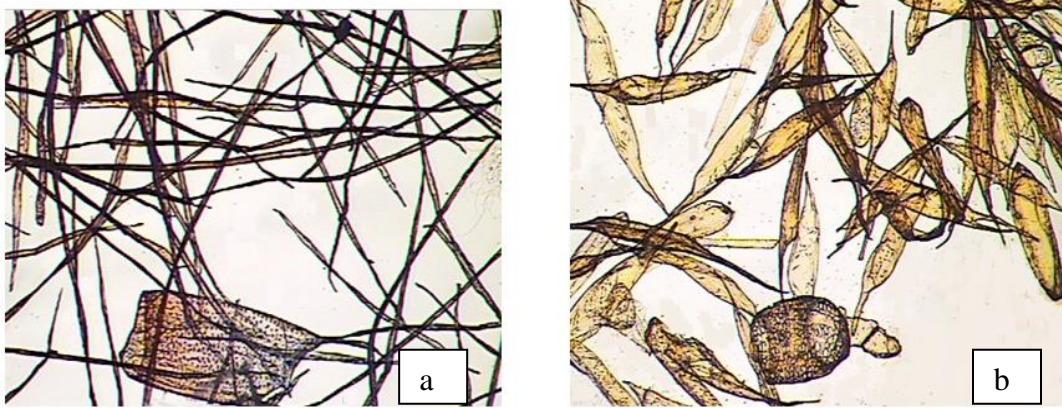
**Figura 46:** Tratamientos empleados en la nano - microfibrilación de la pulpa marrón de AC/DS-AQ

##### 5.4.1 Tratamiento preliminar de las fibras en un refinador de laboratorio PFI

La pulpa de MO (2000 v-PFI) consumió la mitad de energía que la pulpa de EG (4000 v-PFI) para alcanzar un grado de refino de 70 °SR. Este comportamiento ya fue evidenciado en la evaluación de la aptitud papelera en el ítem 5.1.

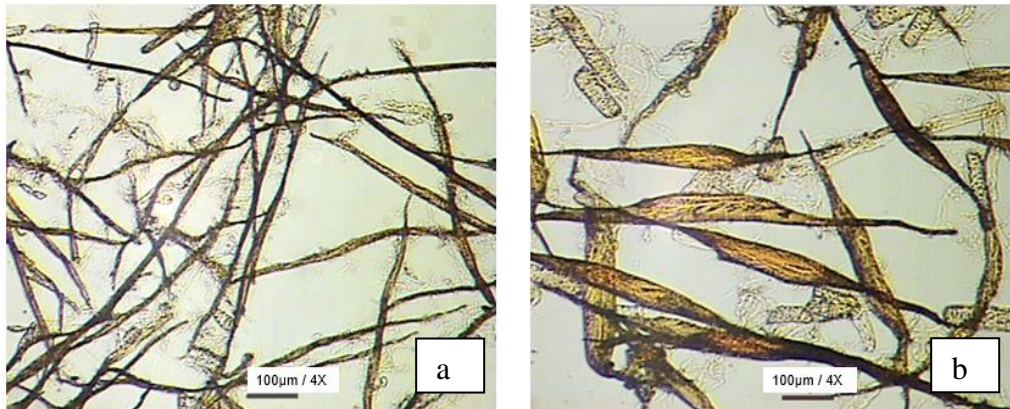


En las imágenes de la Figura 47 se observan las fibras y vasos enteros característicos de las pulpas sin refinar de MO y EG. La pulpa de MO presenta fibras anchas al medio que se afinan a los extremos, en cambio las fibras de EG son delgadas y de forma ahusada.



**Figura 47: Imagen de fibras y vasos de las pulpas sin refinar. a) EG y b) MO**

En las imágenes de la Figura 48 se muestra a ambas pulpas refinadas a 70 °SR observándose la presencia de finos fibrilares, fibras cortadas y con fibrilación externa.

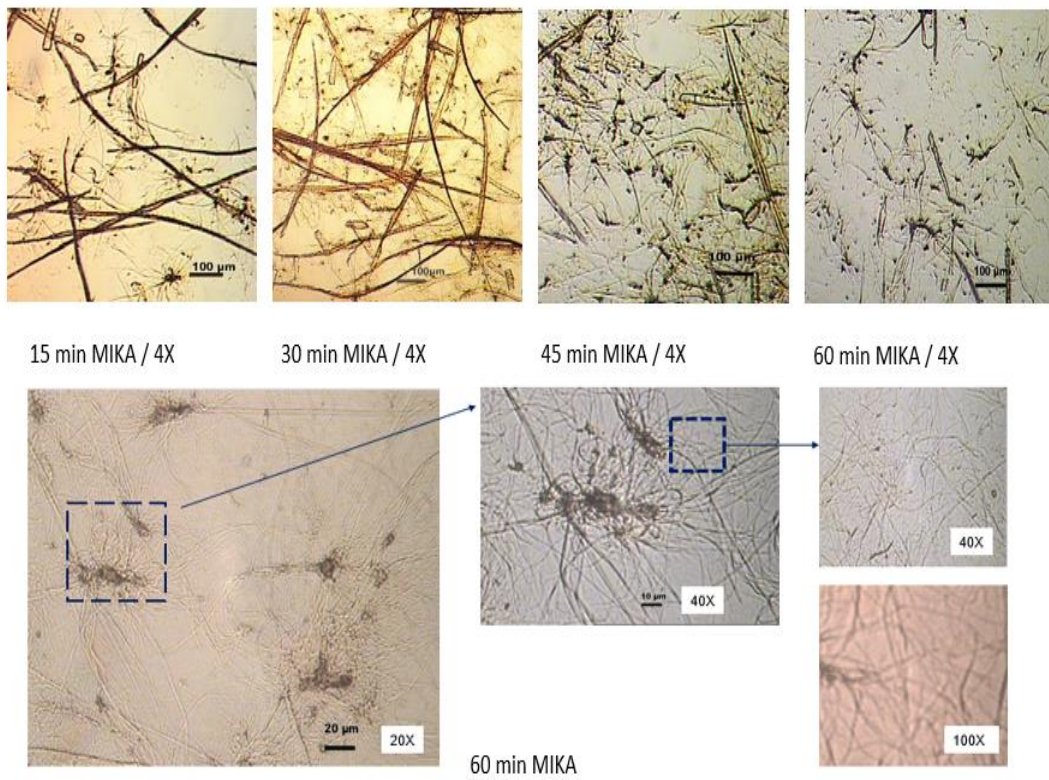


**Figura 48: Imagen de fibras de las pulpas refinadas a 70 °SR, a) EG y b) MO**

#### *5.4.2 Fibrilación con un equipo de alto esfuerzo de corte*

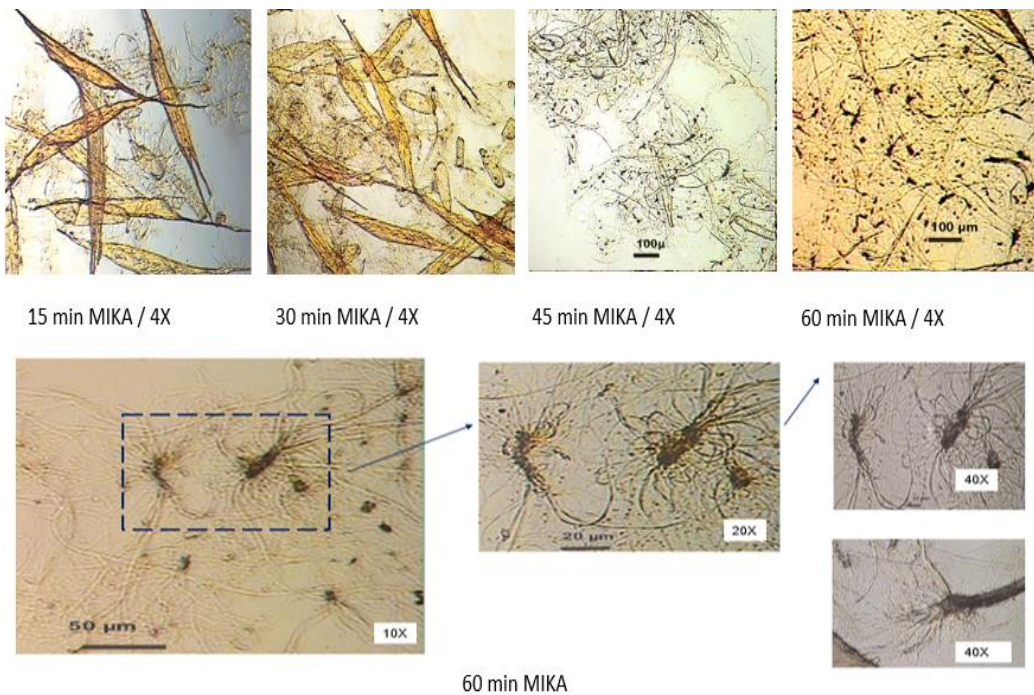
Las pulpas fueron tratadas mecánicamente en un equipo de alto esfuerzo de corte (marca MIKA) durante 60 min para seguir la deconstrucción de la fibra. La evolución de la fibrilación a través del tiempo se realizó sobre muestras tomadas cada 15 min. El análisis de las muestras en microscopio óptico, permitió observar la desestructuración de las paredes de las fibras y un aumento de finos fibrilares en ambas muestras. Al final de 60

minutos de tratamiento se observó una mayor presencia de microfibrilas. En la parte superior de las Figuras 49 y 50 se muestra la evolución del microfibrilado de las pulpas



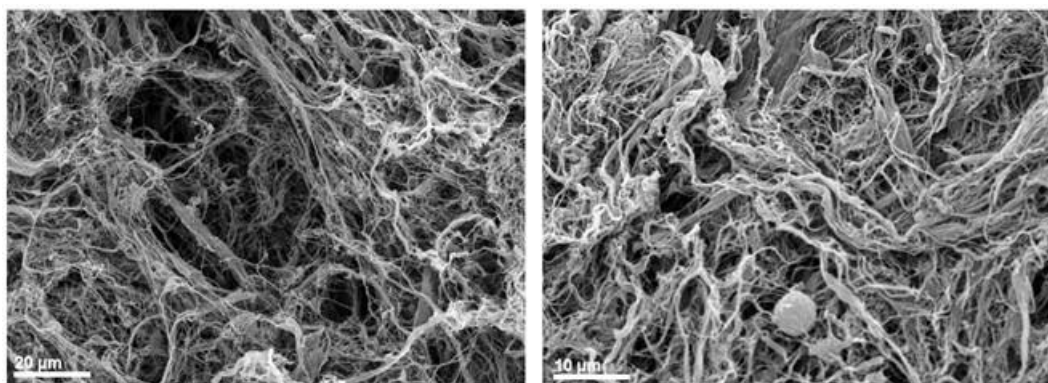
de EG y MO, respectivamente, a los 15, 30, 45 y 60 minutos, y en la parte inferior se observa la fibrilación a 60 min con diferentes aumentos.

**Figura 49: Imágenes de la evolución del microfibrilado de EG durante 1h**



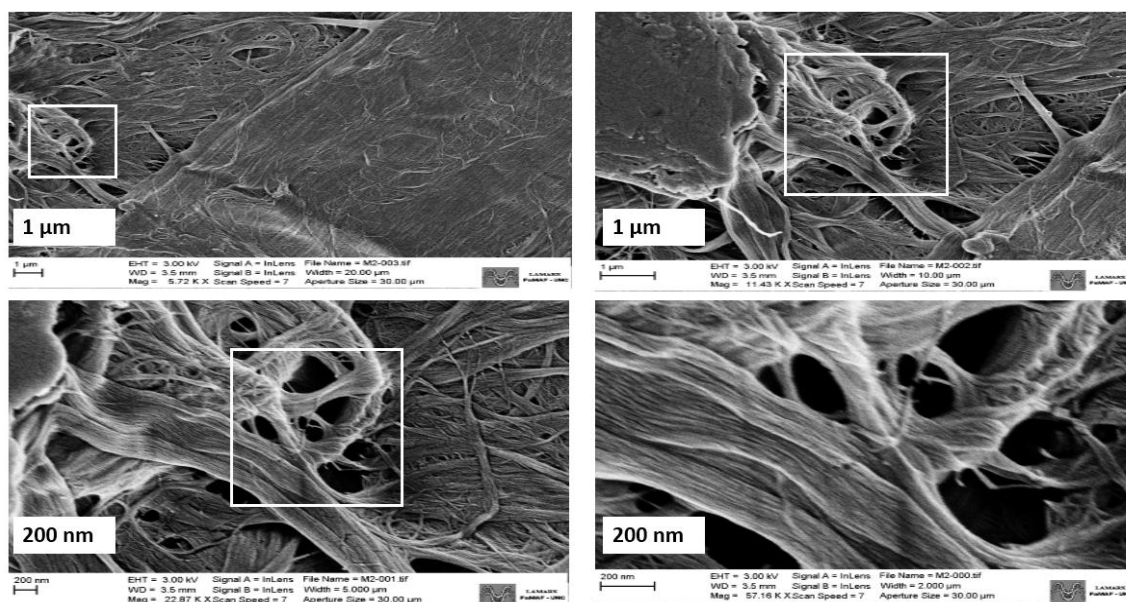
**Figura 50: Imágenes de la evolución del microfibrilado de MO durante 1h**

Se puede concluir que en ambas fracciones se logra una fibrilación importante, las fibrilas tienen diámetros en el rango de 1-5 micras y se observan aglomerados de fibrilas. En la Figura 51 se observan imágenes obtenidas, con un microscopio electrónico SEM de la pulpa microfibrilada de MO.

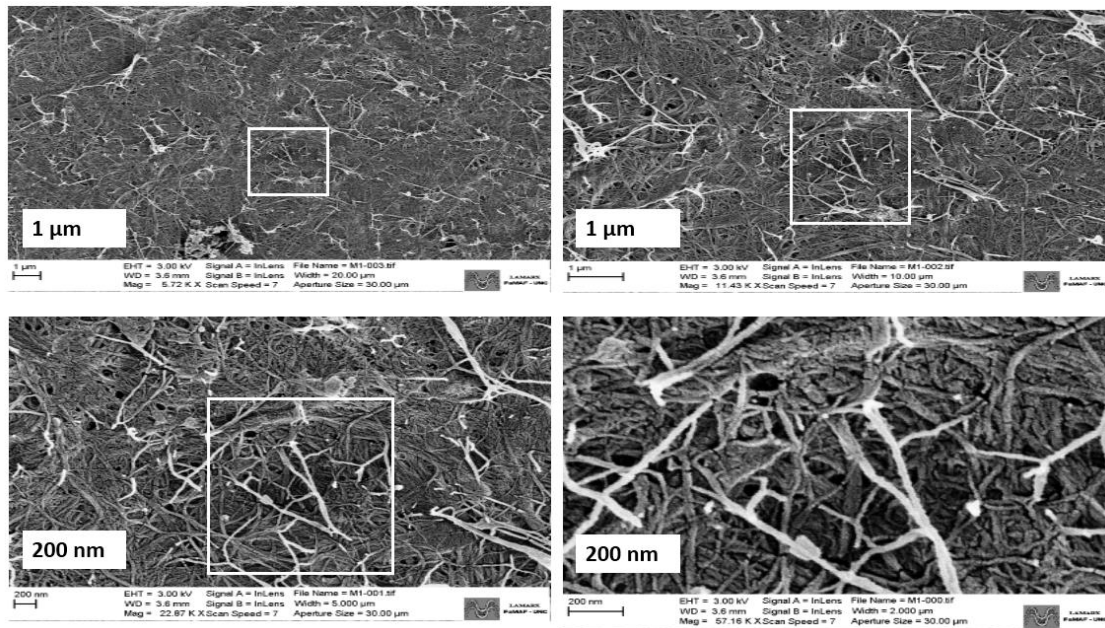


**Figura 51: Imagen obtenida de MO con Microscopio Electrónico SEM, Marca: Jeol Modelo: 5800LV - UNNE- Corrientes**

Las imágenes, que a continuación se describen, fueron obtenidas a partir de suspensiones acuosas y en forma de films. En las Figuras 52 y 53 se observan las imágenes de films realizados a partir de pulpa celulósica marrón microfibrilada (CMF) de MO y de EG, respectivamente, obtenidas con un equipo de alto esfuerzo de corte (tiempo de fibrilación: 60 min (una imagen con 3 magnificaciones)).

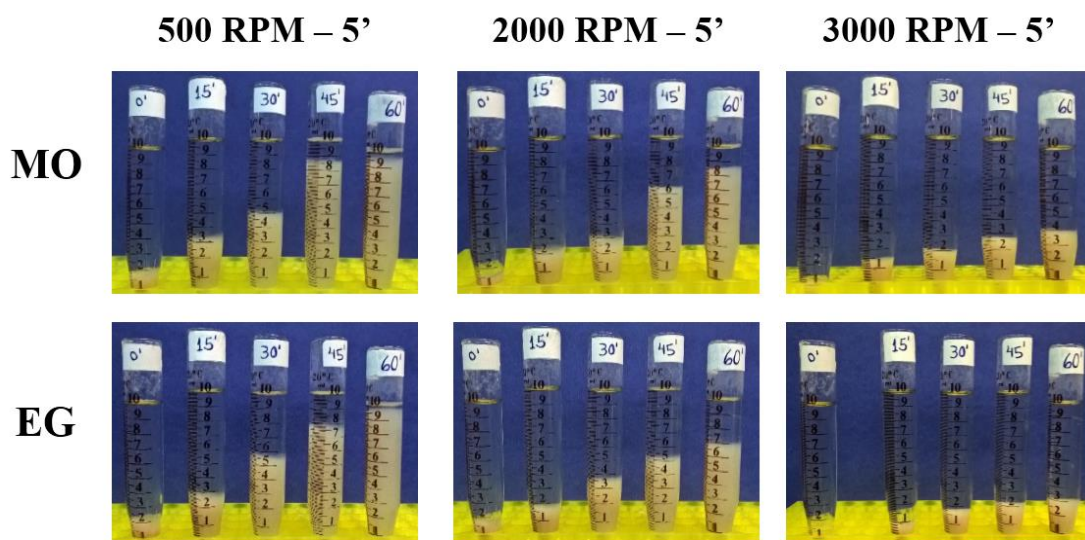


**Figura 52: Imagen film MO 60min (equipo de alto esfuerzo de corte), cinta gráfito, recubrimiento Au. Lab. Mic. Elect. y Anal. Rayos X Lamarx. Córdoba - Argentina**



**Figura 53: Imagen film EG 60min (equipo de alto esfuerzo de corte), cinta gráfito, recubrimiento Au. Lab. Mic. Elect. y Anal. Rayos X Lamarx. Córdoba - Argentina**

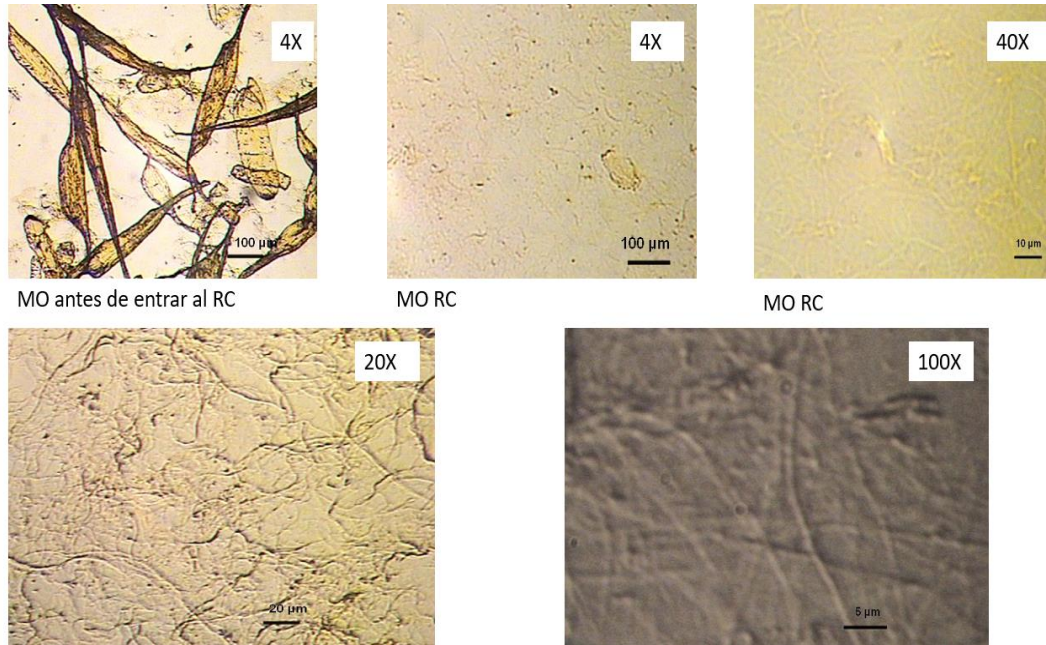
El grado de fibrilación, a través del tiempo de proceso, también se evaluó midiendo el volumen de sedimentación de la pulpa microfibrilada después de que la suspensión se centrifugó a diferente velocidad determinados durante 5 minutos. A medida que la fibrilación aumenta (fibrilas de menor tamaño) el volumen de sedimentación aumenta. En la Figura 54 se observa que la pulpa de MO microfibrilada tiene un mayor grado de fibrilación mayor que el EG, esto es más evidente en el volumen de sedimentación obtenido a 2000 rpm y 3000 rpm.



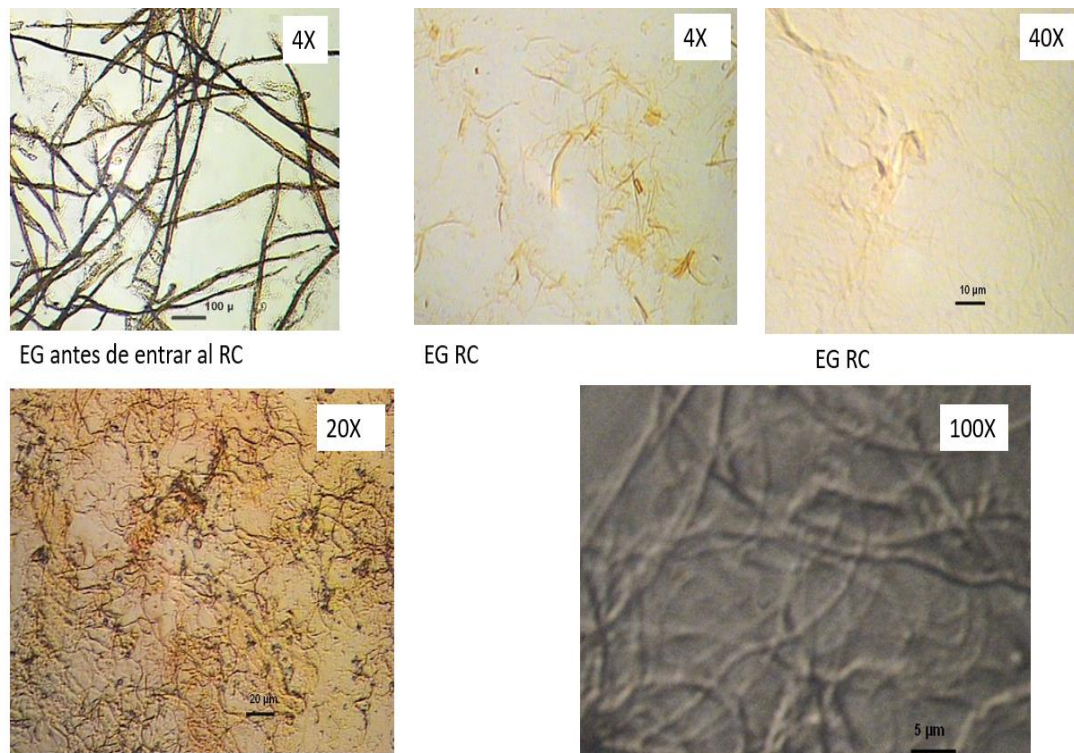
**Figura 54: Volumen de sedimentación, después de 5 minutos de centrifugación, para las pulpas microfibriladas de MO y EG (izq. 500 rpm), (cen. 2000 rpm) y (der. 3000 rpm)**

### 5.4.3 Fibrilación con un equipo refinador coloidal (RC)

La fibrilación en refinador coloidal se realizó a una consistencia del 0,7% y con un tiempo de tratamiento aproximado de 4 horas. En la Figuras 55 y 56 se observan las pulpas de MO y de EG antes de entrar al RC y a la salida del RC. Las imágenes revelan un fibrilado similar al que se obtuvo con el equipo del alto esfuerzo de corte.



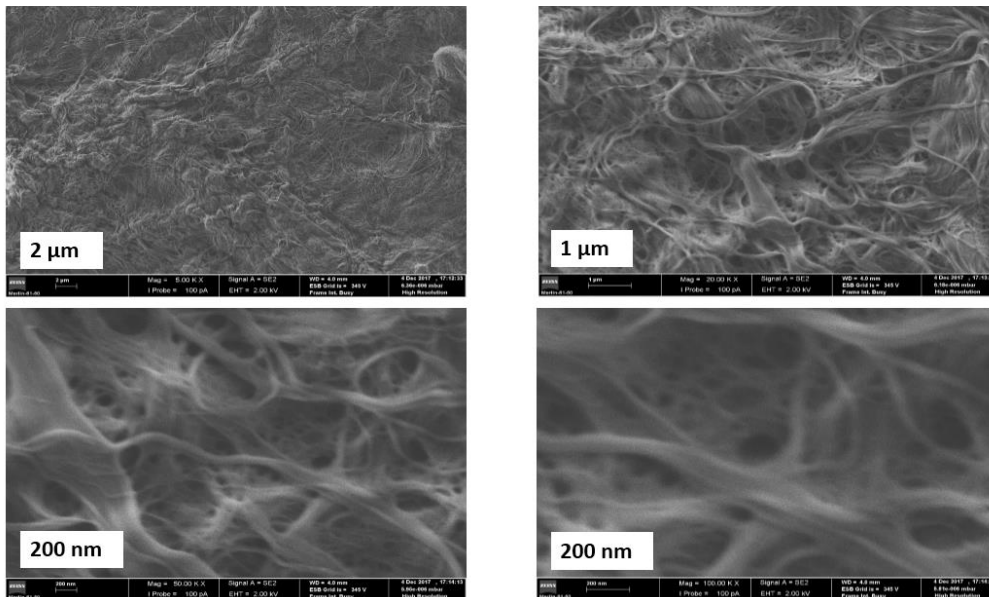
**Figura 55: Imágenes de las pulpas de MO antes y después del tratamiento con refinador coloidal (RC), obtenidas con diferentes objetivos (4X, 20X, 40X y 100X)**



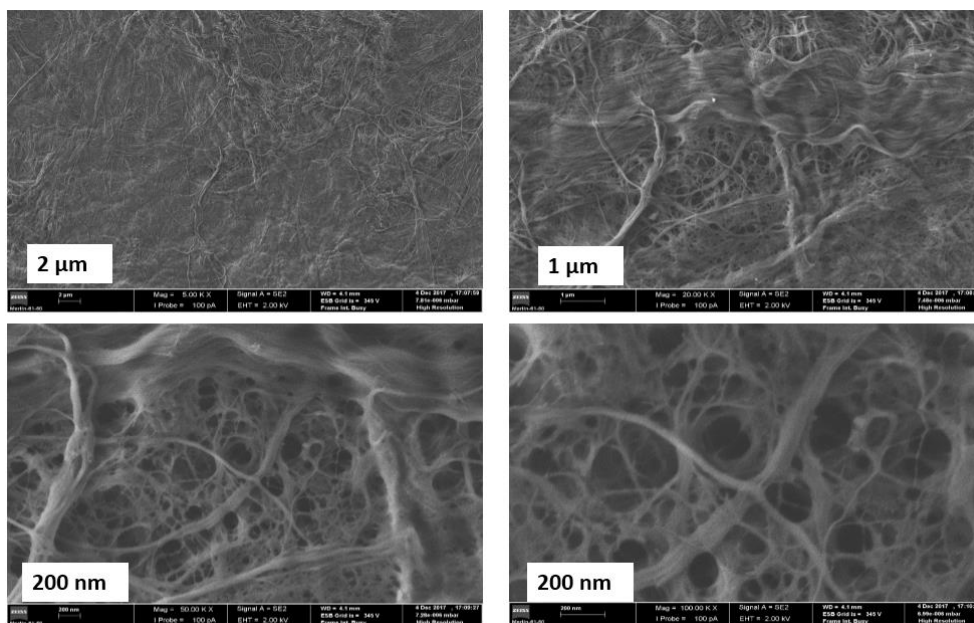
**Figura 56: Imágenes de las pulpas de EG antes y después del tratamiento con refinador coloidal (RC), obtenidas con diferentes objetivos (4X, 20X, 40X y 100X)**

Las pulpas microfibriladas de MO y de EG, obtenidas con un refinador coloidal, presentan características similares, con fibrilas de anchos micrométricos, como se observa en las imágenes obtenidas con el objetivo 100X.

En las Figuras 57 y 58 se observan films preparados a partir de pulpa celulósica marrón microfibrilada de MO y EG obtenidas con un refinador coloidal durante 4 h. Se observan, también al igual que con las pulpas obtenidas con el refinador de alto esfuerzo de corte, fibrilas del orden de los nanómetros.



**Figura 57: Imagen SEM de film MO 4h (refinador coloidal), recubrimiento Au. Instituto Pedro Nunes Led&Mat- Portugal**



**Figura 58: Imagen SEM de film EG 4h (refinador coloidal), recubrimiento Au. Instituto Pedro Nunes Led&Mat- Portugal**

En ambas imágenes (Figura 57 y 58) se observan que las microfibrilas son similares en aspecto y se llega a órdenes de las unidades nanométricas en los diámetros de la fibrilas, sin embargo, las longitudes se encuentran en el orden de las micras.

La fibrilación obtenida con los equipos de alto esfuerzo de corte y refinador coloidal, es muy similar, por lo tanto, se deben evaluar los costos de energía específica (kWh/t) requeridos con ambos equipos de fibrilación.

#### 5.4.4 Fibrilación combinando un tratamiento químico TEMPO y acción mecánica con refinador coloidal

Las condiciones y resultados del tratamiento con TEMPO se muestran en la Tabla 15.

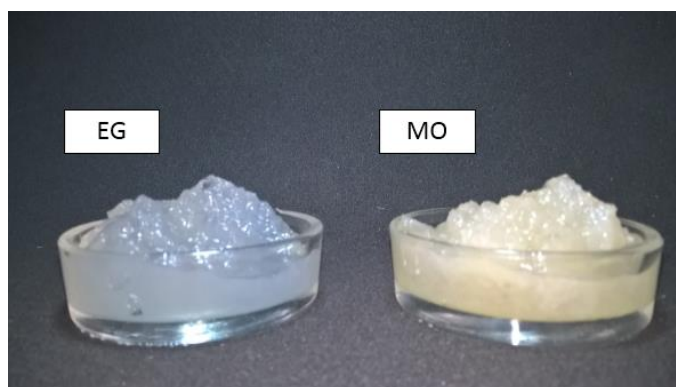
La tasa de carboxílicos indica cuan oxidada se encuentra una pulpa, es decir, que aumentará en función del aumento de carboxilatos presentes. Estos grupos generan mayor repulsión química dentro de la matriz de la fibra facilitando la desestructuración de la pared celular en fibrilas en la etapa mecánica posterior.

El mayor contenido de grupos carboxílicos en la pulpa de EG indicaría que el desfibrado, en el refinador coloidal, se realizará en menor tiempo para el EG que para la MO. Esto quedó demostrado con el tiempo de desfibrado en RC: con la pulpa de EG fue de 3,4 min, mientras que con la pulpa de MO fue de 18 min. El menor tiempo de desfibrado del EG representa el 20% de la energía mecánica requerida por la MO.

La característica del producto obtenido se observa en la Figura 59.

**Tabla 15: Resultados del tratamiento con TEMPO y tiempo de desfibrado en RC de las pulpas de MO y EG**

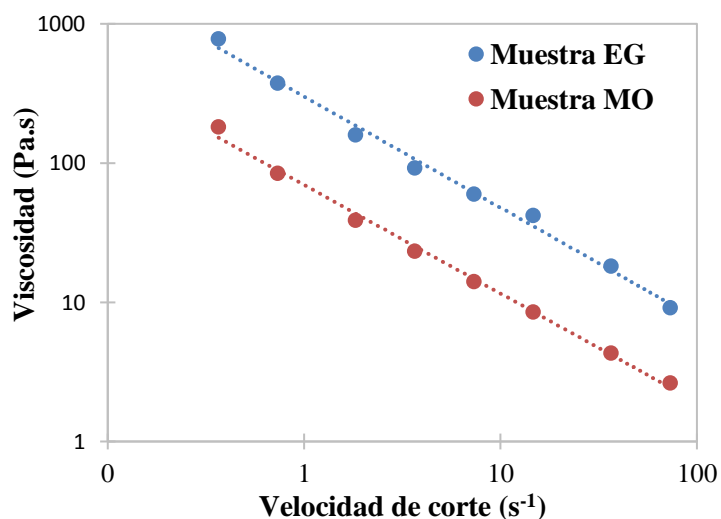
Condiciones de tratamiento	Muestra	Tasa de carboxílicos ( $\mu\text{mol COOH/g}$ )	Tiempo de fibrilación (min)
5 mmoles $\text{NaClO}_{\text{sms}}$ , 10% $\text{NaBr}_{\text{sms}}$ , 1,6 % $\text{TEMPO}_{\text{sms}}$	MO	$876 \pm 15$	18,0
	EG	$1221 \pm 30$	3,4



**Figura 59: Imagen de los geles de celulosa de EG y MO obtenidos con tratamiento TEMPO y RC**

El comportamiento reológico de los geles obtenidos se realizó sobre dispersiones al 0,5% de consistencia, a 25°C, utilizando un viscosímetro rotacional con rotor de paletas. La viscosidad de las dispersiones es un indicativo del grado de fibrilación obtenido cuando las pulpas sometidas a oxidación son similares ( $\kappa$  18 $\pm$ 2) y se utilizan las mismas condiciones en el tratamiento químico TEMPO.

En la Figura 60 se observan los valores de las viscosidades para los geles de MO y EG. A medida que aumenta la velocidad de rotación la viscosidad disminuye, lo cual es típico de un fluido tixotrópico, es decir, cuando se tiene un material con características de gel y se lo somete a esfuerzos cortantes, modifican su viscosidad y se hacen más fluidos. La dispersión de MO muestra viscosidades menores en comparación con la de EG. Este resultado indicaría que la nanocelulosa de MO tiene un menor grado de fibrilación que la de EG, coincidente con el menor contenido de grupos carboxilos en comparación con el EG.



**Figura 60: Grafico de la viscosidad aparente de la suspensión de nanocelulosa de MO y EG al 0,5% de consistencia vs la velocidad de corte**

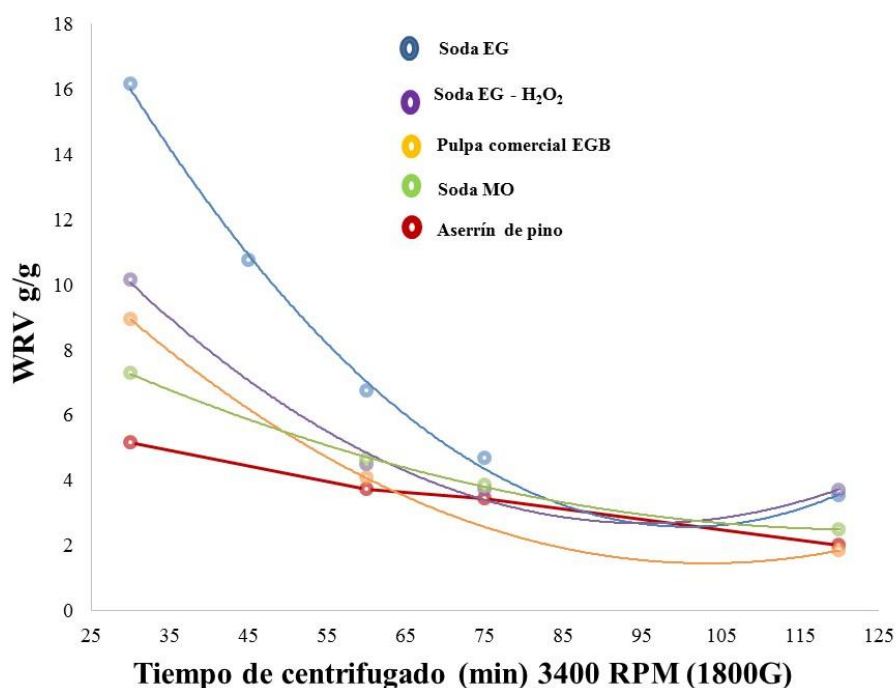


#### 5.4.5 Valor de retención de agua (Técnica WRV y WRV modificada)

La fibrilación por cualquier medio mecánico genera delaminación y fibrilado de la pared celular de la fibra, estos hechos provocan un incremento de la superficie de las fibrilas que son accesibles al agua. Por lo tanto, el WRV es un parámetro que indica el cambio tanto en la superficie de las fibrilas como la capacidad de hinchamiento de la misma.

La técnica de WRV está normalizada para pulpas celulósicas refinadas y sin refinar (normas ISO, SCAN, TAPPI). Para poder utilizar esta técnica en materiales micro y nanofibrilados se realizaron experiencias previas para poner a punto la metodología de trabajo. Se trabajó con una velocidad de centrifugación constante y se varió el tiempo de centrifugación,

En la Figura 61 se observa la variación del valor de WRV con el tiempo de centrifugación para varias pulpas microfibriladas en un RC.



**Figura 61: Variación del valor de WRV con el tiempo de centrifugado (velocidad: 3400 rpm)**

Finalmente, se decide trabajar con un tiempo de centrifugación de 60 min a 3400 RPM (1800G), ya que en menores tiempos de centrifugación el material presentaba agua libre (que debe ser eliminada), y en mayores tiempos de centrifugado la reducción del WRV se producía por secado de la muestra por un aumento de la temperatura en el equipo de centrifugación.

En la Tabla 16 se presentan los resultados del valor de WRV para las muestras de MO y de EG que fueron sometidas a fibrilación mecánica con diferentes equipos de refino, como también las muestras que fueron tratadas con TEMPO y luego fibriladas en un RC.

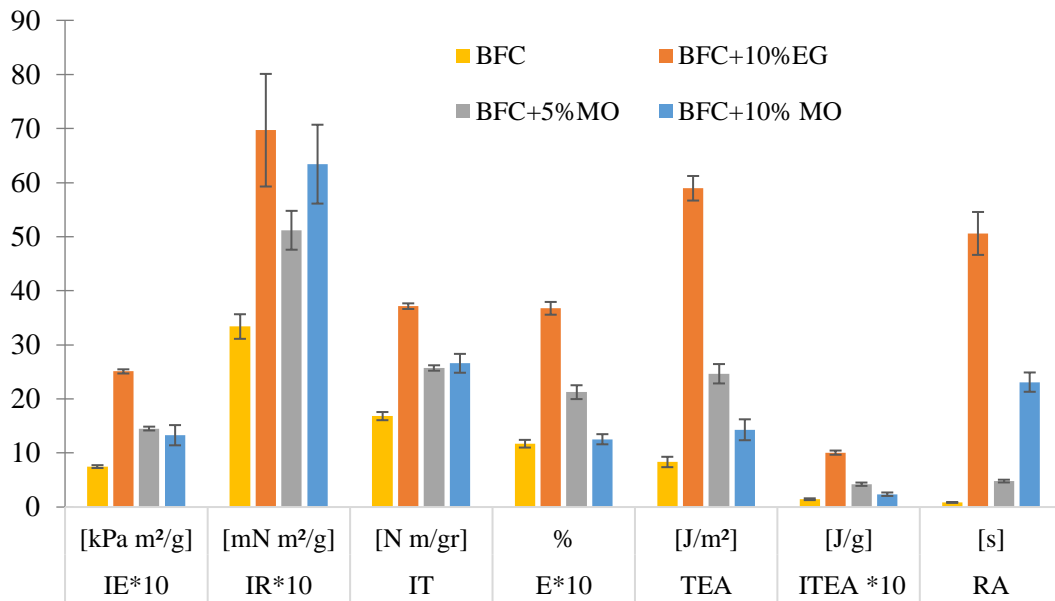
**Tabla 16: Valor de Retención de Agua (WRV) de pulpas micro/nanofibriladas**

Tratamiento mecánico	Muestra	WRV (g/g)
Pretratamiento en PFI: 2000v	MO (70 °SR)	2,51 ± 0,10
Pretratamiento en PFI 4000v	EG (68 °SR)	2,30 ± 0,02
Refinador Coloidal: 4 h de recirculación	MO RC 4 h	4,66 ± 0,19
Refinador Coloidal 4 h de recirculación	EG RC 4 h	6,76 ± 0,66
Equipo de alto esfuerzo de corte: 60 min	MO MIKA 1 h	5,76 ± 0,13
Equipo de alto esfuerzo de corte: 60 min	EG MIKA 1 h	4,14 ± 0,27
Tratamiento TEMPO, RC 18,0 min	MO TEMPO - RC	42,84 ± 2,47
Tratamiento TEMPO, RC 3,4 min	EG TEMPO - RC	44,35 ± 3,46

Las pulpas refinadas con molino PFI, a 68-70°SR, alcanzaron un valor de WRV promedio de 2,4 g/g y la posterior microfibrilación en refinador coloidal elevó el valor de WRV en un 86% para la MO y en un 190% para el EG. El tratamiento con equipo de alto esfuerzo de corte incrementó el valor de WRV en un 130% para la MO y en un 80% para el EG. La combinación de tratamiento químico TEMPO y refinador coloidal produjo una celulosa nano/microfibrilada con un valor promedio de WRV 43,6 g/g, entre 7 y 9 veces superior a los valores de las pulpas nano/microfibriladas obtenidas con solo tratamiento mecánico (Tabla 16). Estos elevados valores de WRV de los materiales obtenidos con tratamiento TEMPO y RC están relacionados con su aspecto de geles que adquieren por el mayor grado de nano/microfibrilación y consecuentemente una mayor capacidad de retención de agua (Figura 59).

#### 5.4.6 Aplicación de las CMF como agente de resistencia en seco en papeles de base fibra corta

La aplicación del material microfibrilado, para mejorar la resistencia en seco de papeles de base de fibra corta (BFC), se realizó con dosis de 5% y 10% de CMF de MO y 10% CMF de EG. En la Figura 62 se presentan las propiedades físico-mecánicas de los papeles sin y con agregado de CMF.

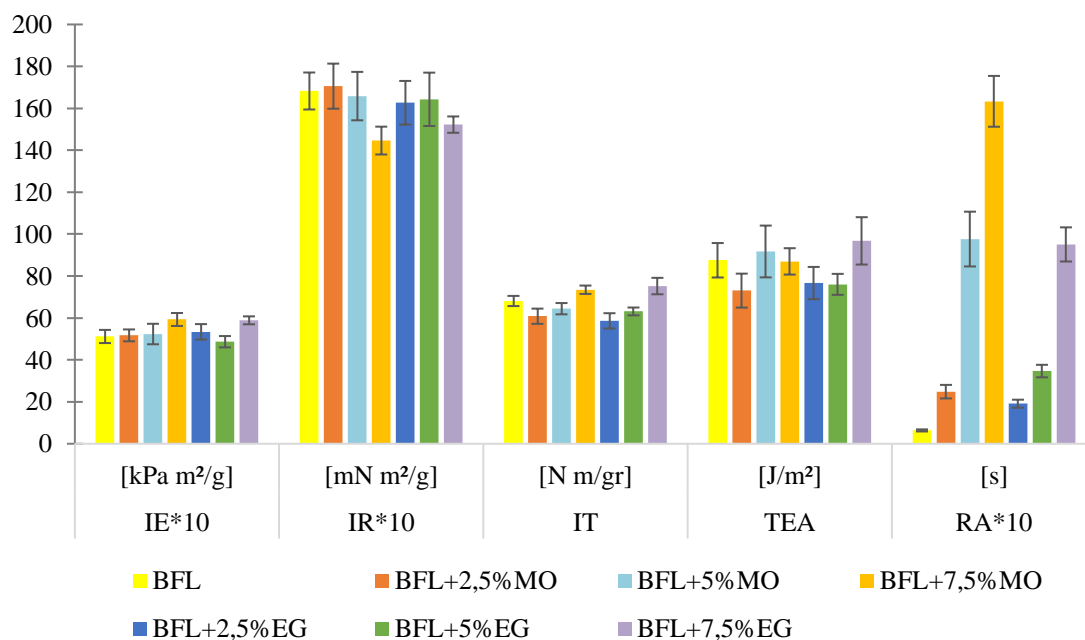


**Figura 62: Propiedades físico-mecánicas de papeles de base fibra corta (BFC) con diferentes dosis 5 y 10% de CMF de MO y 10 % de CMF de EG**

Todas las resistencias se ven mejoradas con el agregado de CMF. Las hojas de BFC muestran un aumento en las propiedades de 100 a 600% cuando se añade CMF-EG, mientras que los incrementos son de 50 a 200% cuando se agrega CMF-MO. En el caso de la CMF-MO, el mayor cambio en las propiedades físico-mecánicas se produce con una dosis del 5%.

#### 5.4.7 Aplicación de las CMF para mejorar la resistencia en seco en papeles de base fibra larga.

La aplicación del material microfibrilado, para mejorar la resistencia en seco de papeles de base de fibra larga (BFL), se realizó con dosis de 2,5%, 5% y 10% de CMF de MO y de CMF de EG. En la Figura 63 se presentan las propiedades físico-mecánicas de los papeles sin y con agregado de CMF.



**Figura 63: Propiedades físico-mecánicas de papeles de base fibra larga (BFL) con dosis de 2,5, 5,0 y 7,5 % de CMF de MO y CMF de EG**

El agregado de CMF de MO y de EG produce mejoras similares en propiedades mecánicas, a igualdad de dosis. Los mayores cambios en las propiedades de los papeles de BFL se producen con la adición de 7,5% de CMF-MO y CMF-EG. El Índice de Rasgado (IR) disminuye ligeramente con la adición de CMF-MO y CMF-EG. Esta propiedad está directamente relacionada con la longitud de fibra.

El Índice de tracción (IT) aumenta con el incremento en la dosis de CMF, mientras que el Índice de Explosión (IE) no presenta cambios significativos con la adición de CMF.

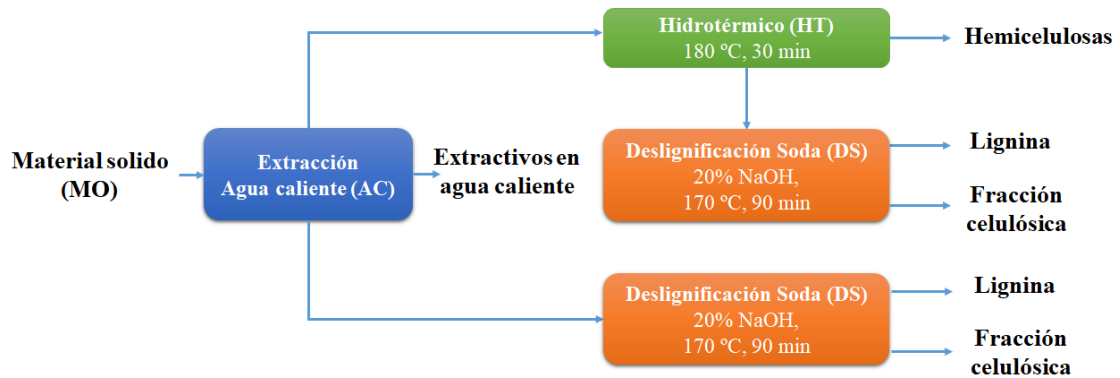
El mayor aumento se produjo en la resistencia al paso de aire de los papeles (RA). El agregado de CMF produce una hoja menos porosa.

El agregado de CMF produce mejoras en las propiedades físico-mecánicas tanto en papeles de base fibra corta como de base fibra larga. Los cambios en las propiedades de resistencia mecánicas son más evidentes en papeles de base fibra corta, ya que los papeles de base fibra larga presentan buenas resistencias mecánicas sin el agregado de agentes de resistencia en seco.

## 5. Estrategia de fraccionamiento AC/DS y AC/HT/DS

Las estrategias de fraccionamiento empleadas en el presente estudio se basan en la aplicación de tratamientos secuenciales AC/DS y AC/HT/DS con el objetivo de valorizar los componentes mayoritarios de este material lignocelulósico. Se analizaron dos

estrategias de fraccionamiento de los chips de MO en cada uno de sus componentes: (i) la primera se basa en la remoción de los extractivos solubles en agua caliente seguido de un tratamiento de deslignificación con soda (AC/DS), y (ii) la segunda estrategia se basa en la remoción secuencial de los extractivos en agua caliente, las hemicelulosas mediante un tratamiento hidrotérmico y finalmente de la lignina por un tratamiento de deslignificación con soda (AC/HT/DS). Los tratamientos AC y DS se realizaron en las mismas condiciones para ambas estrategias. En la Figura 64 se presenta un esquema de los fraccionamientos y las fracciones a valorizar.



**Figura 64:** Esquema de las estrategias de fraccionamiento AC/ DS y AC/HT/DS

En la Figura 65 se observa el aspecto y coloración de los chips de MO y de las muestras a la salida de las etapas AC y HT del tratamiento secuencial.



**Figura 65:** Aspecto y coloración de los chips de MO y de las muestras obtenidas en las etapas de tratamiento secuencial: a) Chips de MO, b) AC y c) AC/HT

## 6.1 Potencialidad de la fracción celulósica como pulpa para disolución

En la etapa de deslignificación con soda se eliminó la AQ como catalizador para evitar la presencia de este reactivo en las fracciones obtenidas. Estudios recientes han detectado potencial carcinogénico en la AQ, por ello varias agencias de regulación (Estado de California, BfR en Alemania y la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria) han decidido prohibir o eliminar este compuesto como aditivo en la producción de pulpa celulósica (170). Las pulpas para disolución se obtuvieron a partir de las fracciones celulósicas obtenidas a partir de cada estrategia de fraccionamiento (AC/DS/DO y AC/HT/DS/DO) a las cuales se les aplicó una etapa de deslignificación adicional con oxígeno (DO). Los rendimientos obtenidos en cada etapa de los fraccionamientos (referidos a material sólido) se presentan en la Tabla 17.

**Tabla 17: Rendimientos de etapa de fraccionamientos AC/DS/DO y AC/HT/DS/DO**

<b>Tratamiento</b>	<b>Etapa AC (%)</b>	<b>Etapa HT (%)</b>	<b>Etapa DS (%)</b>	<b>Etapa DO (%)</b>	<b>Total (%)*</b>
<b>AC/DS/DO</b>	87,3	-	53,3	80,2	37,34
<b>AC/HT/DS/DO</b>	86,6	68,9	56,4	83,0	27,92

\*Rendimiento total (% material inicial) = Rend. Etapa AC \* Rend. Etapa HT \* Rend. Etapa DS \* Rend. Etapa DO \*100

Los rendimientos de las etapas de deslignificación con soda (DS) y de deslignificación con oxígeno (DO) son superiores en la secuencia de fraccionamiento en la que se incluyó una etapa de tratamiento hidrotérmico (HT). Esto se debe a que en la etapa HT se extrae una importante cantidad de material (principalmente almidón y hemicelulosas). El rendimiento total de la estrategia AC/HT/DS/DO es bastante menor (9,4%) al de la estrategia AC/DS/DO, también debido a la presencia de la etapa HT. La composición química de las fracciones sólidas y líquidas en cada etapa se presenta en Tablas 18 y 19.

**Tabla 18: Composición química de las fracciones sólidas obtenidas en los fraccionamientos**

<b>Tratamiento</b>	<b>Glucanos (%)</b>	<b>Xilanos (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>N° Kappa (%)</b>	<b>Deslignificación (%)</b>
<b>AC</b>	39,9	10,4	23,3	-	-
<b>HT</b>	58,0	8,4	29,3	-	14,2
<b>AC/DS</b>	75,6	16,1	4,9	38,1	88,8
<b>AC/HT/DS</b>	93,8	0,4	3,1	22,4	94,8
<b>AC/DS/DO</b>	80,3	16,0	1,0	12,5	98,2
<b>AC/HT/DS/DO</b>	97,1	0,4	0,1	5,0	99,8

El tratamiento en agua caliente solo extrae un 13% del material que entra a la etapa y en la corriente líquida se cuantificó un 1,8% (s.m.i.) de glucanos (almidón) y 0,3% (s.m.i.) de ácido acético (Tabla 19).

**Tabla 19: Composición química de las fracciones líquidas obtenidas en las etapas AC y HT (% s.m.i.)**

Tratamiento	Glucanos (Glucosa)	Xilanos (Xilosa)	Arabinanos (Arabinosa)	Ac. Acético (Acetilos)	Furfural/HMF	Lignina
AC	1,8	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.
HT	9,6 (0,8)	4,6 (1,4)	(0,12)	1,6 (0,2)	1,6 / 0,3	3,4

La etapa de extracción con agua caliente se introduce para obtener una corriente rica en almidón, no obstante, la eficiencia de extracción fue baja (extracción del 14,5% del almidón total), probablemente debido a la granulometría del material. El tratamiento HT extrajo un 83% del almidón total.

El tratamiento HT extrae una fracción importante, 31%, del material que ingresa (Tabla 18), compuesta principalmente por glucanos (almidón) y glucosa (9,6 y 0,8% s.m.i.), xilanos y xilosa (4,6 y 1,4% s.m.i.), ácido acético (1,6% s.m.i.) y furfural (1,6% s.m.i.).

En base a la composición del material sólido, el tratamiento HT extrajo el 49% de los xilanos presentes en la madera inicial.

La corriente líquida del tratamiento HT, rica en glucanos y xilanos, tiene un potencial uso para la obtención de azúcares fermentables de glucosa y xilosa.

La secuencia que incorpora un tratamiento HT produce, además, una deslignificación total del 95% en comparación con el 89% obtenido con la secuencia AC/DS y la incorporación de una etapa de oxígeno a la secuencia AC/HT/DS lleva la deslignificación total del material a un 99,8% (Tabla 19).

Los tratamientos AC/HT/DS y AC/HT/DS/DO produce una pulpa con un bajo contenido de xilanos (hemicelulosas), 0,4%, y además, el bajo contenido de lignina de la segunda estrategia, 0,1%, sugieren una pulpa con buenas características como material de disolución.

### 6.1.2 Caracterización de las pulpas para disolver

Las pulpas para disolución representan pulpas especiales dentro del segmento de pulpas químicas. Son pulpas blanqueadas compuestas de más del 90% de celulosa pura (alfa celulosa). En la producción industrial se utilizan dos procesos básicos: el proceso al sulfito, produce pulpa con un contenido de alfa celulosa de 90-92%, mientras que el proceso kraft con prehidrólisis (PHK) produce pulpas con un contenido de alfa celulosa de 94-96%. Los tratamientos especiales de purificación alcalina pueden producir niveles de alfa celulosa más altos: de hasta el 96% para pulpas al sulfito y de hasta el 98% para pulpas PHK (39).

Las pulpas para disolución son utilizadas en la producción de derivados de celulosa como acetato de celulosa, carboximetilcelulosa, nitrato de celulosa, viscosa, rayón, metilcelulosa, entre otras.

Los parámetros que determinan la calidad de una pulpa para disolución son los contenidos de alfa-celulosa, viscosidad de pulpa, contenido de cenizas y la solubilidad en álcali.

La viscosidad es un parámetro importante en el proceso de obtención de viscosa ya que afecta la resistencia de las fibras finales, bajas viscosidades determinan bajas resistencias además de afectar el proceso de filtración. Por el contrario, una viscosidad muy alta causará problemas en la mercerización y xantación.

La solubilidad en álcali concentrado (NaOH al 18% peso/peso) de la pulpa, expresado como el valor retenido después del tratamiento, R18%, representa el rendimiento del proceso alcalino para la producción de fibras de viscosa y éteres de celulosa, mientras que el valor retenido R10% (NaOH al 10% peso/peso) representa el rendimiento después de la solubilización de las hemicelulosas y celulosa de bajo peso molecular (171).

La caracterización de las pulpas obtenidas a partir de las secuencias AC/DS/DO y AC/HT/DS/DO se detalla en la Tablas 20 y 21, en las Tablas 22 y 23 se resumen las características de pulpas para disolver obtenidas de aserrín de eucaliptus y bagazo, y de pulpas de disolución comerciales, respectivamente.

**Tabla 20: Contenidos de alfa, beta y gamma celulosas de la fracción celulósica de los fraccionamientos AC/DS/DO y AC/HT/DS/DO (%)**

Tratamiento	alfa-celulosa	beta celulosa	gamma celulosa
AC/DS/DO	88,65	9,86	1,49
AC/HT/DS/DO	95,68	3,09	1,23
Kraft ECF de Eucalyptus *	91,71	6,89	1,4

\*Pulpa comercial



**Tabla 21: Características de las pulpas de disolución obtenidas con los fraccionamientos AC/DS/DO y AC/HT/DS/DO**

Tratamiento	Lignina (%)	Cenizas (%)	Viscosidad (mL/g)	R18 (%)	R10 (%)
AC/DS/DO	0,97	2,64	723	n.d.	n.d.
AC/HT/DS/DO	0,12	1,63	548	97,5	95,6

**Tabla 22: Características de pulpas de disolución de aserrín de Eucalyptus y de Bagazo obtenidas con una secuencia que incluye tratamiento hidrotérmico, deslignificación con soda-AQ, oxígeno, ozono y extracción alcalina (171)**

Pulpa	N° Kappa	R18 (%)	R10 (%)	Viscosidad (mL/g)	Cenizas (%)
Aserrín de Eucalyptus	0,7	96,3	88,4	340	0,2
Bagazo	1,6	96,0	91,6	410	0,2

La pulpa obtenida con una secuencia de fraccionamiento AC/HT/DS/DO presenta un valor de alfa celulosa elevado (95,7%) indicando una celulosa de alta pureza, mientras que la pulpa obtenida con un fraccionamiento sin etapa HT presenta un valor de alfa celulosa inferior al 90%, no siendo apta para disolución.

La pulpa AC/HT/DS/DO presenta, además, valores de R18%, R10% y viscosidad similares a los de pulpas de disolución comerciales (Tabla 23) y a las pulpas de disolución obtenidas a partir de aserrín de eucaliptus y de bagazo (171). El contenido de cenizas es elevado para una pulpa de disolución, no obstante, este parámetro se puede mejorar con un simple lavado ácido de la pulpa.

**Tabla 23: Contenidos de alfa-celulosa, R18%, R10%, viscosidad y cenizas de pulpas de disolución que se comercializan en mercado**

Tratamiento	alfa-celulosa (%)	R18 (%)	R10 (%)	Viscosidad (mL/g)	Cenizas (%)
Quality 2100*	93	≥ 95	91	530	0,1
Quality 2101*	91	≥ 94	88	540	0,12

\*Pulpa comercial, Fabricante: Domsjö Fabriker, Örnsköldsvik, Sweden

Es importante destacar que la pulpa AC/HT/DS/DO alcanza el grado de pulpa de disolución con una secuencia corta de deslignificación (DS/DO), mientras que las pulpas de aserrín de eucaliptus y de bagazo fueron obtenidas con una secuencia de deslignificación, posterior a un tratamiento HT, que incluyó una etapa de deslignificación con soda-AQ, y etapas de oxígeno, ozono y extracción alcalina con peróxido de hidrógeno.

## 6.2 Potencialidad de las fracciones sólidas para la obtención de azúcares fermentables

En la evaluación de la respuesta de las distintas fracciones sólidas obtenidas de las secuencias AC/DS y AC/HT/DS se determinó el contenido de glucosa y de azúcares totales en el hidrolizado enzimático a tiempos de 3, 15, 24, 48 y 72 horas.

Los rendimientos de hidrólisis enzimática (HE) para glucosa y azúcares reductores totales se presentan en la Tabla 24 y en las Figuras 66 y 67.

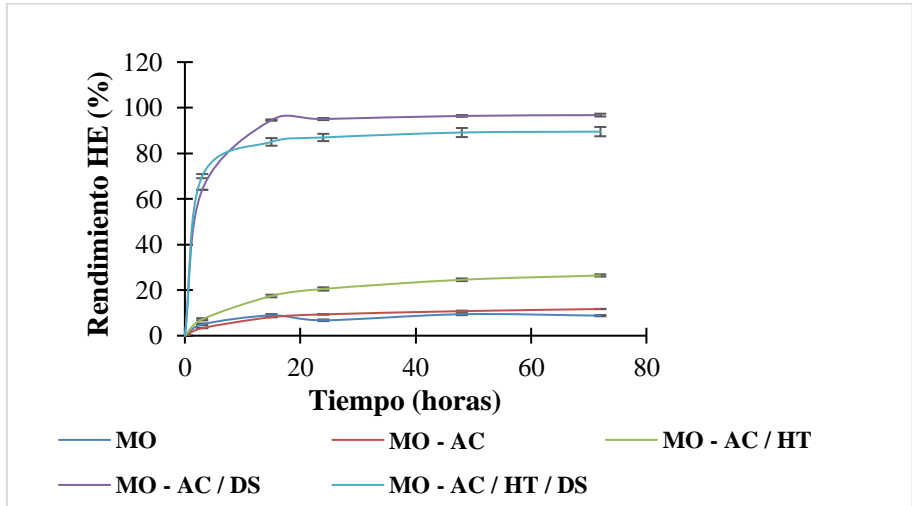
**Tabla 24: Rendimientos de hidrólisis enzimática (HE) expresados en porcentajes sobre peso de glucosa (s.p.g) y sobre peso de carbohidratos totales (s.p.ct)**

Pre-tratamiento Tiempo (h)	Sin Pre-tratamiento		AC		AC/HT		AC/DS		AC/HT/DS	
	s.p.g	s.p.ct	s.p.g	s.p.ct	s.p.g	s.p.ct	s.p.g	s.p.ct	s.p.g	s.p.ct
3	5,0	8,9	3,3	3,0	7,2	8,9	64,0	61,1	70,0	69,7
15	8,9	13,2	8,1	6,9	17,4	18,6	94,6	90,0	85,0	86,2
24	6,8	10,1	9,3	7,8	20,5	21,5	95,0	90,8	86,9	88,5
48	9,4	13,7	10,8	8,7	24,5	24,5	96,4	93,1	89,1	91,7
72	8,8	11,2	11,7	9,2	26,4	25,3	96,8	93,5	89,5	91,9

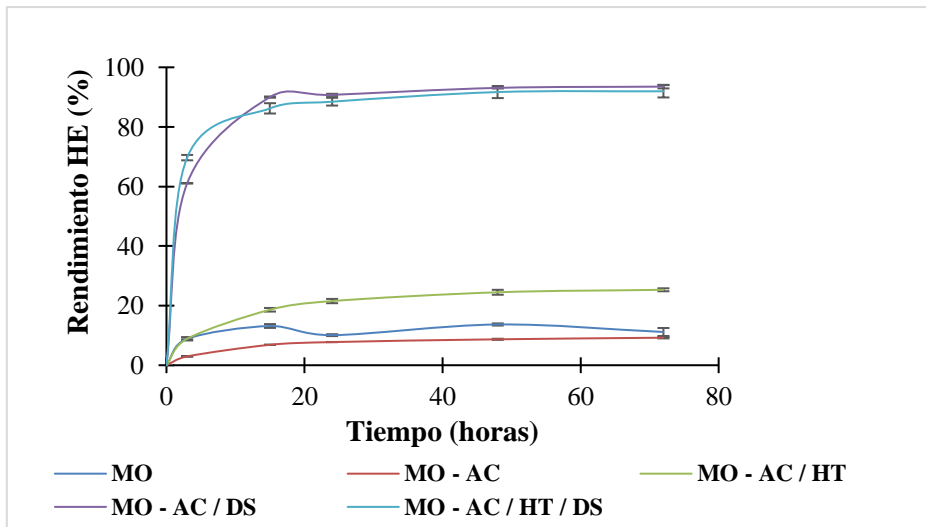
Los rendimientos de HE, para materiales con distinta intensidad de tratamiento (número de etapas), muestran grandes diferencias. La incremento de extracción de material con el agregado de etapas aumenta la porosidad del material facilitando la accesibilidad de las enzimas y aumentando los rendimientos de HE (172). La deslignificación es la etapa que produce el gran cambio en rendimiento, debido no solo al aumento de la porosidad sino también a la eliminación de lignina, sustancia que inhibe la acción enzimática. Esto genera, además, un aumento en la velocidad de HE alcanzándose a las 15 horas los mayores cambios en rendimientos (secuencias MO+AC/DS y MO+AC/HT/DS), Figura 66 y 67.

La mejor aptitud a la HE, de los materiales deslignificados, se obtuvo con la pulpa que no tiene tratamiento HT previo, alcanzando este material un rendimiento de HE (s.p.g) del 97% a las 72 horas. Penin *et al.* aplicando una estrategia de fraccionamiento a *Eucalyptus nitens*, que incluye tratamiento hidrotérmico y deslignificación acetosolv y optimizando la hidrólisis enzimática obtiene rendimientos de HE mayores al 88% trabajando con una concentración de sustrato entre 8 y 12,5% y para una carga enzimática entre 13 y 15 FPU/g (en tiempos entre 60 y 72h), para un material con un contenido similar de glucanos y lignina (85,8% y 4,9% respectivamente) (173).

Los materiales obtenidos con tratamiento de AC y AC/HT presentan muy bajos rendimientos de HE. Estos resultados están en concordancia con lo obtenido por Kruyeniski *et al.* (172), al aplicar HE a aserrín de pino con diferentes pretratamientos.



**Figura 66: Rendimiento de hidrólisis enzimática a las 3, 15, 24, 48 y 72 horas para glucosa**



**Figura 67: Rendimiento de hidrólisis enzimática a las 3, 15, 24, 48 y 72 horas, para azúcares reductores totales**

### 6.3 Potencialidad de las ligninas técnicas obtenidas de los licores de la deslignificación

El término ligninas técnicas se refiere a las ligninas comerciales kraft y lignosulfonatos, fundamentalmente de coníferas, de mayor producción en el mundo y a ligninas sin azufre, procedentes de proceso como organosolv, soda-AQ y de sacarificación/fermentación (174).

La determinación de grupos funcionales no solo permite elucidar la estructura de la lignina, sino que también nos da información sobre su reactividad frente a determinados compuestos químicos.

Los grupos hidroxilos fenólicos son importantes ya que su presencia aumenta la reactividad de la lignina frente al formaldehído en la preparación de resinas fenólicas, uno de los potenciales usos, mediante la sustitución del fenol (174).

Las impurezas más importantes en las ligninas técnicas destinadas a la fabricación de derivados son los azúcares y los inorgánicos.

Los rendimientos de precipitación y las características de las ligninas se presentan en Tabla 25 y en la Tabla 26 se presentan los contenidos de hidroxilos fenólicos totales, carbohidratos y cenizas, obtenidos de ligninas técnicas por El Mansouri, N. E. and Salvadó, J. (174).

**Tabla 25: Rendimientos de precipitación y las características de las ligninas**

Licor	Rendimiento (%)	Pureza (%)	Impurezas		OH fenólicos (%)
			Cenizas (%)	Carbohidratos (%)	
AC/DS	68,4	78,24	0,26	21,50	2,02
AC/HT/DS	79,3	99,98	0,02	0	n.d.

**Tabla 26: Características de ligninas técnicas**

% peso/peso	LK*	LS*	LSA*	LOS*	LPB*	LOS**	LOSulf**
<b>OH fenólicos</b>	4,50	2,00	4,40	2,66	2,30	4,06	6,45
<b>Carbohidratos</b>	1,26	n.d.	2,39	1,16	3,30	2,11	0,82
<b>Cenizas</b>	0,44	9,30	0,74	1,71	0,21	<0,05	<0,05

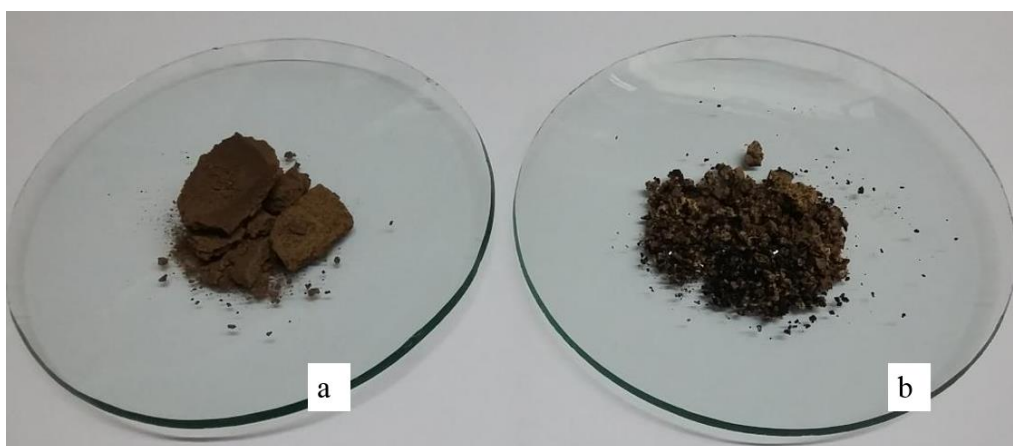
\*Lignina Kraft (LK), Lignosulfonato (LS), lignina Soda-AQ (LSA), lignina organosolv (LOS) y lignina del proceso de bioetanol (LPB) obtenidas por El Mansouri, N. E. and Salvadó, J.(174). \*\*Lignina organosolv, (LOS), lignina organosolv catalizador ácido sulfúrico (LOSulf), obtenidas por María E.Vallejos *et al.* (175)

La lignina obtenida del fraccionamiento AC/DS tiene una pureza baja (78,2%), presenta un contenido de OH fenólicos similar al de los lignosulfonatos y un contenido de carbohidratos elevado comparado con los valores de las ligninas técnicas de la Tabla 26, mientras que su contenido de cenizas es bajo. Esta lignina requiere una etapa de purificación para eliminar los carbohidratos, operación que va a reducir, aún más, el rendimiento de precipitación.

El rendimiento de precipitación de lignina obtenida a partir del licor residual de la etapa de deslignificación con soda de la estrategia AC/HT/DS es bastante mayor al de la AC/DS

(79,3% y 68,4%, respectivamente). Si bien esta lignina presenta una pureza elevada (99,98%) es una lignina menos reactiva (más condensada), ya que es poco soluble a pH 6. Esto imposibilitó la determinación del contenido de hidroxilos fenólicos por el método de espectroscopía UV diferencial que requiere que la lignina sea totalmente soluble a este pH. La reactividad de esta lignina necesita ser aumentada, mediante la modificación de su estructura química (hidroximetilación, fenolación, demetilación, etc.) para su uso potencial como reemplazo del fenol en resinas fenol formaldehído (176).

Los aspectos de ambas ligninas se observan en la Figura 68, a la derecha (a) la lignina obtenida a partir de AC/HT/DS, la cual muestra un aspecto más homogéneo y uniforme en color; mientras que a la izquierda (b) la lignina obtenida a partir de AC/DS que muestra una coloración más oscura, y no uniforme debido a su mayor contenido de impurezas.

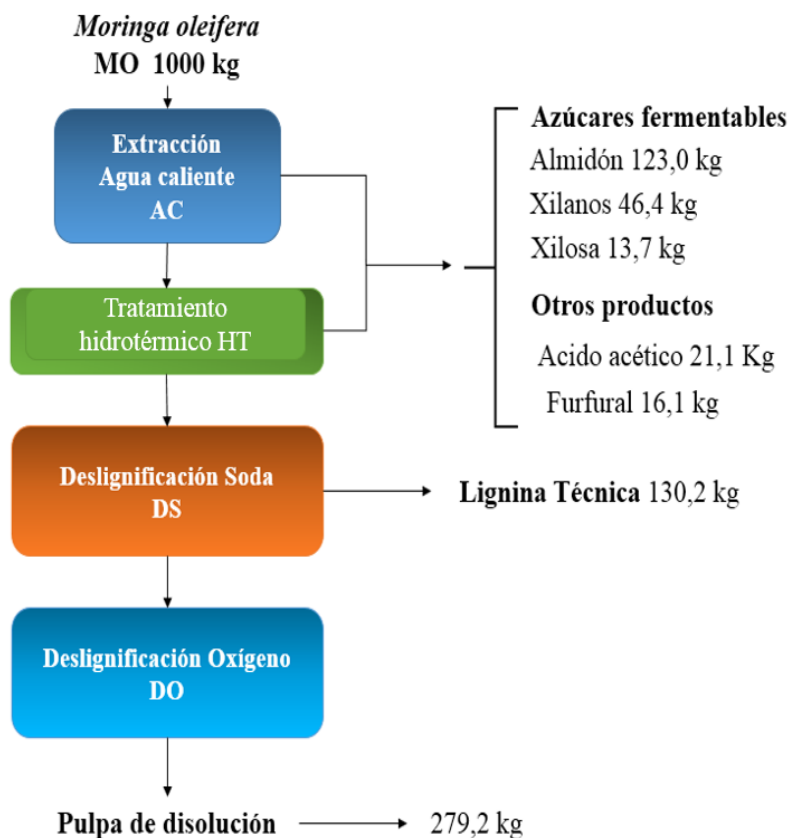


**Figura 68: Lignina precipitada: a) a partir de AC/HT/DS, b) a partir de AC/DS**

Otro posible uso de la lignina es como biocombustible. La lignina tiene mayor poder calorífico comparado con otros biocombustibles debido a su mayor contenido de carbón. El poder calorífico superior es, en promedio, de 26,7MJ/kg de lignina seca, mientras que el de la madera o corteza varía entre 18 y 22 MJ/kg seco (177).

#### 6.4 Productos obtenidos en la estrategia AC/HT/DS/DO

La secuencia de fraccionamiento que presenta una mayor cantidad de productos valorizables fue la estrategia AC/HT/DS/DO. Se presenta en el esquema de la Figura 69 los productos obtenidos a partir de 1 tonelada de chips de MO. Las cantidades de productos se estimaron a partir de los datos experimentales obtenidos.



**Figura 69:** Esquema de los productos obtenidos a partir de 1 tonelada de chips de MO

El total de productos representa el 63% del material de partida, el resto de material orgánico están presentes, mayoritariamente, en la corriente líquida después de la precipitación de la lignina y en el licor negro de la etapa de deslignificación con oxígeno (lignina de bajo peso molecular, ácidos orgánicos e inorgánicos). Estos efluentes podrían ser concentrados en compuestos orgánicos valorizables mediante ultrafiltración, disminuyendo, proporcionalmente, la carga orgánica del efluente (DBO y DQO).

## CONCLUSIONES

La tesis consistió en el estudio de las características físicas, químicas y morfológicas de la madera de *Moringa oleifera* de la región NEA y de la potencialidad de las diferentes fracciones para obtener otros productos, diferentes a los que surgen de la cosecha de hojas y semillas, como celulosa, hemicelulosas y lignina.

La originalidad del trabajo radica en que los antecedentes respecto al uso de la MO en el área de la biorrefinería son prácticamente inexistentes. En esta tesis, la fracción celulósica del material se evaluó según las siguientes aplicaciones: pulpa celulósica para hacer papel, celulosa micro-nanofibrilada para su aplicación como agente de resistencia en seco y pulpa para disolución. También se estudió la potencialidad de las fracciones sólidas para la obtención de azúcares fermentables, la potencialidad de las ligninas técnicas obtenidas a partir de licores de la deslignificación. Finalmente se presenta un esquema de los potenciales productos a partir de la *M. oleifera* de acuerdo a la secuencia de fraccionamiento que presenta una mayor cantidad de productos valorizables.

### Caracterización física

- La *Moringa oleifera* es una madera con una densidad básica significativamente baja, 0,21-0,24 g/cm<sup>3</sup> si la comparamos con especies utilizadas para la producción de pulpa y papel y, prácticamente la mitad de la de *Eucalyptus* de la Región Nordeste de Argentina.
- La densidad básica promedio de la madera de *Moringa oleifera* (MO), en ambas edades, es similar si la comparamos con el obtenido en el trabajo de Khider y Elsaki (162) que fue de 0,23 g/cm<sup>3</sup> para un árbol de 9 años, de origen africano.

### Caracterización química

- La madera presenta un contenido de extractivos totales elevado, y se compone mayoritariamente de compuestos extraíble en agua caliente. La mitad del extracto en agua caliente (52%) de la madera de 8 años es almidón.
- El contenido de lignina es ligeramente superior en la madera de 8 años respecto de la de 3 años (26,8% y 23,6% respectivamente), al compararla sobre una base libre de extractivos.

- El contenido de hemicelulosas es similar para ambas edades, representando 16,3% de la madera extraída de 8 años (12,39% respecto a la madera total), formada principalmente por xilanos (7,99% respecto a la madera total).
- El contenido de glucanos también fue similar en ambas especies, correspondiendo el 96% de los glucanos a celulosa de alto peso molecular ( $\alpha$ -celulosa).
- El contenido de cenizas en la madera de 8 años es significativamente inferior a la de 3 años.
- Respecto a la composición química de la madera de Moringa existe escasa bibliografía, se pueden citar los trabajos de Khider y Elsaki (162) y Cobas *et al.* (27) que realizaron una cuantificación del contenido de celulosa (52,9% y 53,40%), lignina (24,9% y 17,7%) y cenizas (4,6% y 6,1%) respectivamente. Sin embargo, estas determinaciones se realizaron con una norma diferente a la que se determinó en la tesis, al igual que en la determinación del contenido de extractivos en el trabajo de Khider y Elsaki (162). Los contenidos de holocelulosa y alfa-celulosa obtenidos para la MO de 8 años son ligeramente superiores a los reportados por Khider y Elsaki (162) (68,5% y 42,6% respectivamente).

#### Caracterización morfológica

- Las fibras son significativamente anchas en el centro y de paredes delgadas que colapsan fácilmente en forma de cintas. Los vasos también tienen formas peculiares, con paredes espiraladas y con paredes continuas.
- En términos generales, se puede decir que las fibras de Moringa oleifera tienen una longitud típica de las latifoliadas, aunque las fibras parecen ser más cortas que las informadas por Ekhuemelo y Udo (165) originarias de Nigeria. Por el contrario, las fibras son mucho más anchas que otras especies, y a los reportados por Carlquist (166) y Cobas *et al.* (27).
- La fibra de madera de 8 años de edad es más larga con una longitud promedio de 1,06 mm (madera de 3 años: 0,92 mm). La distribución de la longitud de fibra de la madera de 3 años es entre 700 y 1100  $\mu\text{m}$  (76% de las fibras medidas), mientras que, en la madera de 8 años entre 900 y 1300  $\mu\text{m}$  (63% de las fibras). Los anchos promedios para la madera de 3 y 8 años son de 55,8  $\mu\text{m}$  (espesor de pared: 4,08  $\mu\text{m}$ ) y 73,5  $\mu\text{m}$  (espesor de pared: 4,19  $\mu\text{m}$ ), respectivamente.



- Ekhuemelo and Udo (165) obtuvieron los índices de calidad de pulpa para diferentes edades, los resultados fueron muy diferentes a los obtenidos en la presente tesis para 3 y 8 años, debido a que los valores ancho promedio indicados por los autores fueron significativamente bajos (15  $\mu\text{m}$ ).
- El análisis de los índices de calidad de pulpa permite señalar que las fibras de *M. oleifera* producirán pulpas con una buena capacidad de enlace fibra-fibra debido a la colapsabilidad de las mismas, pero con pobre resistencia a rasgado debido a un índice de fiabilidad significativamente bajo.

#### Obtención de pulpa marrón

Respecto de la madera de *Eucalyptus grandis*, la *M. oleifera* se caracteriza por: (i) una velocidad de deslignificación menor, ya que el tiempo requerido para alcanzar un valor de  $N^\circ$  kappa objetivo de 18 fue el doble; (ii) un rendimiento en la deslignificación levemente inferior; y (iii) una pulpa que contiene el doble de contenido de finos (fracción pasa 150 mesh).

#### Potencialidad como pulpa para hacer papel

- La aplicación del tratamiento de refino a la pulpa marrón de *M. oleifera* produce fácilmente la desestructuración de la pared fibrosa con generación de cortes y finos fibrilares.
- La pulpa marrón de *M. oleifera* presenta bajos índices de Rasgado y de Tracción en comparación con una materia prima utilizada en la obtención de pulpas comerciales para fabricación de papel. Esta pulpa se podría utilizar, en la fabricación de papeles de impresión y escritura, como componente de empastes conteniendo otro tipo de fibras para mejorar la resistencia del rasgado del producto final (por ejemplo, pulpa de fibra larga).

## Potencialidad para la producción de celulosa micro y nanofibrilada

- El grado de microfibrilación mecánica alcanzado con la pulpa marrón de *M. oleifera* fue similar al alcanzado por la pulpa marrón de *E. grandis*, obteniendo diámetros similares de las microfibrilas (orden nano y micrométrico).
- Respecto a la pulpa marrón de *E. grandis*: (i) el tratamiento TEMPO fue menos efectivo en la *M. oleifera* (menor grado de oxidación), requiriendo mayor acción mecánica de fibrilación; (ii) la viscosidad de la dispersión de *M. oleifera* fue menor lo que indicaría que la nanocelulosa obtenida tiene un menor grado de fibrilación; y (iii) los valores de WRV de ambos geles de nanocelulosa fueron similares y entre 7 y 9 veces superior a los valores de las pulpas nano/microfibriladas obtenidas a partir de tratamiento mecánico.

## Aplicación de la CMF como agente de resistencia en seco

El agregado de la celulosa microfibrilada mejoró las propiedades físico-mecánicas de papeles de fibra corta, al igual que en papeles de fibra larga. Los cambios en las propiedades de resistencia mecánicas fueron más evidentes en papeles de fibra corta, ya que los papeles de fibra larga presentan buenas resistencias mecánicas sin el agregado de agentes de resistencia en seco.

## Potencialidad de la fracción celulósica como pulpa para disolución

La pulpa obtenida con una secuencia de fraccionamiento AC/HT/DS/DO presentó un valor de  $\alpha$ -celulosa elevado (95,7%), mientras que los valores de solubilidad en álcali (R18%, R10%) y viscosidad fueron similares a los de pulpas de disolución comerciales.

## Potencialidad de las fracciones sólidas para la obtención de azúcares fermentables

La mejor aptitud a la hidrólisis enzimática de los materiales deslignificados se obtuvo con la pulpa que no tiene tratamiento hidrotérmico previo, alcanzando este material un rendimiento de hidrólisis enzimática (base glucanos) del 97% a las 72 horas.

## Potencialidad de las ligninas técnicas obtenidas de los licores de la deslignificación

- El rendimiento de precipitación de lignina obtenida a partir del licor residual de la etapa de deslignificación con soda de la estrategia AC/HT/DS es bastante mayor al de la AC/DS (79,3% y 68,4%, respectivamente).
- La lignina AC/HT/DS presenta una pureza elevada (99,98%) pero es menos reactiva (más condensada). Su reactividad necesita ser aumentada (modificación de su estructura química) para tener un uso potencial como reemplazo del fenol en resinas fenol formaldehído.

## Potenciales productos a partir de la *M. oleifera*

- La secuencia de fraccionamiento que presenta una mayor cantidad de productos valorizables fue la estrategia AC/HT/DS/DO.
- El total de productos representa el 63% del material de partida: pulpa para disolver (27,92%), lignina técnica (13,02%), almidón (12,3%), xilanos y xilosa (6,0%), ácido acético (2,11%) y furfural (1,61%).
- El resto de material está presente, mayoritariamente, en la corriente líquida podría ser concentrado en compuestos orgánicos valorizables mediante ultrafiltración, disminuyendo, proporcionalmente, la carga orgánica del efluente (DBO y DQO).

## Consideraciones finales

El uso de las hojas secas de *M. oleifera*, como infusión y como acompañamiento en el mate, para remediar muchas dolencias, con los años fue ganando interés. Dado el impacto del uso de sus hojas para el consumo humano, nació la necesidad de incorporarla en el Código Alimentario Argentino, y es así que mediante el Artículo 1.192 del año 2018 se aceptó su incorporación al C. A. A. con la denominación de “*hierbas para infusiones*” a la Moringa (*Moringa oleifera* Lam). Es decir, que de ser un árbol desconocido hace un par de años, en la actualidad se están obteniendo otros productos a partir de las hojas y otras partes del árbol. Esta evolución en el interés en el árbol hace que mi tesis sea un aporte interesante y un granito más de arena en el universo del conocimiento.

## BIBLIOGRAFIA

1. Kuiper, L. C.; Sikkema, R. and Stolp, J. A. Establishment needs for short rotation forestry in the EU to meet the goals of the commission's White Paper on renewable energy (November 1997). *Biomass and Bioenergy*, 15(6): p. 451-456. 1998.
2. Weih, M. Intensive short rotation forestry in boreal climates: present and future perspectives, *Canadian Journal of Forest Research*. 34(7): p. 1369-1378. 2004.
3. Garg, V. K. and Singh, B. Macronutrient dynamics and use efficiency in three species of short rotation forestry developed on sodic soils in north India. *Journal Trop For Sciencie*; 15(2): p. 289–302. 2003.
4. Christersson, L. and Verma, K. Short-rotation forestry – A complement to conventional forestry, *Unasyuva* 223(57): p. 1-6. 2006.  
Available at <http://www.fao.org/docrep/008/a0532e/A0532e07.htm>. (verificado 08/2018).
5. Anwar, F.; Latif, S.; Ashraf, M. and Gilani, A. H. *Moringa oleifera*: A Food Plant with Multiple Medicinal Uses. *Phytotherapy Research*. 21: p. 17–25. 2007.
6. Roloff, A.; Weisgerber, H.; Lang, U. and Stimm, B. *Moringa oleifera*, *Enzyklopädie der Holzgewächse. Handbuch und Atlas der Dendrologie – 40. Erg.Lfg.* 6/05 p. 1-8. 2009.
7. Morton, J. F. The horseradish tree. *Moringa pterigosperma* (Moringaceae). A boon to arid lands? *Economic Botany*. 45(3): p. 1- 318. 1991.
8. Nasir, E. and Ali, S. I. Eds. *Flora of West Pakistan: an annotated catalogue of the vascular plants of West Pakistan and Kashmir*. Karachi, Pakistan: Fakhri Printing Press. p 1-1028. 1972.
9. Foidl, N.; Mayorga, L. and Vásquez, W. Utilización del marango (*Moringa oleifera*) como forraje fresco para ganado. M.D. Sánchez, M. Rosales Méndez (Eds.), *Agroforestería para la producción animal en América Latina, Memorias de una conferencia electrónica realizada de abril a septiembre de 1998*. FAO Animal Production and Health Paper 143, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome, Italy. p. 341-346. 1999.
10. Troup, R. S. *The silviculture of Indian trees*. Oxford, UK. Clarendon Press. 3: p. 1-1195. 1921.
11. Falasca, S. and Bernabé, M. A. Potenciales usos y delimitación del área de cultivo

- de *Moringa oleifera* en Argentina. Revista Virtual REDESMA. p. 1-16. 2008.
12. Garavito, U. *Moringa oleifera* alimento ecológico para ganado vacuno, porcino, equino, aves y peces para alimentación humana, también para producción de etanol y biodiesel. Available at:  
<http://www.engormix.com/MA-agricultura/cultivostropicales/foros/articulo-moringa-oleifera-alimento-t13131/078-p0.htm>. (verificado 08 /2018).
  13. Alfaro, N. C. Rendimiento y uso potencial de Paraíso Blanco, *Moringa oleifera* Lam en la Producción de alimentos de alto valor nutritivo para su utilización en comunidades de alta vulnerabilidad alimentario-nutricional de Guatemala. Proyecto FODECYT 26: p. 1-135. 2006.
  14. Makkar, H. P. S. and Becker, K. Nutrients and antiquality factors in different morphological parts of the *Moringa oleifera* tree. Journal of Agricultural Science 128:P. 311–322. 1997
  15. Ayerza, R. Seed and oil yields of *Moringa oleifera* variety Periyakalum-1 introduced for oil production in four ecosystems of South America. Industrial Crops and Products. 36: p. 70–73. 2012.
  16. Ayerza, R. Seed's yield components, oil content, and fatty acid composition of two populations of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) growing in the Arid Chaco Argentina. Industrial Crops and Products. 33(2): p. 389-394. 2011.
  17. Da Silva, J. P. V.; Serra, T. M.; Gossmann, M.; Wolf, C. R. and Meneghetti, M. R. *Moringa oleifera* oil: Studies of characterization and biodiesel production. Biomass and Bioenergy. 34:p. 1527-1530. 2010.
  18. Lédo, P. G. S.; Lima, R. F. S.; Paulo, J. B. A. and Duarte, M. A. C. Estudio comparativo de sulfato de aluminio y semillas de *Moringa oleifera* para la depuración de aguas con baja turbiedad. Información Tecnológica. 20(5): p. 3-12. 2009.
  19. Folkard, G. and Sutherland, J. *Moringa oleifera* un árbol con enormes potencialidades. Agroforestry Today. 8(3): p. 5-8. 1996.
  20. Foidl, N.; Makkar, H. P. S. and Becker, K., The potential of *Moringa oleifera* for agricultural and industrial uses. What development potential for Moringa products? Dar Es Salaam. Tanzania. 2001. Available at  
[https://miracletrees.org/moringa/doc/the\\_potential\\_of\\_moringa\\_oleifera\\_for\\_agricultural\\_and\\_industrial\\_uses.pdf](https://miracletrees.org/moringa/doc/the_potential_of_moringa_oleifera_for_agricultural_and_industrial_uses.pdf). (verificado 08 /2018).

21. Sutherland, J. P.; Folkard, G. K. and Poirier, Y. L. *Moringa oleifera*. The constraints to commercialisation. Development potential for Moringa products. Dar Es Salaam. 2001.
22. Chih, S. M.; Ming, C. C.; Ming, S. K. and Lang, T. M. Effect of different parts (leaf, stem and stalk) and seasons (summer and winter) on the chemical compositions and antioxidant activity of *Moringa oleifera*. International Journal of Molecular Sciences. 12: p. 6077-6088. 2011.
23. Zepeda-bautista, R. and Jiménez-arellanes M. A. *Moringa oleifera*. Revista Champingo - Ser Horticultor. 22: p. 95–116. 2016.
24. Madrigal, H. L. and Avalos, T. *Moringa oleifera*. Redmarango.una.edu.ni. p. 1-24. 2011. Available from:  
<https://www.yumpu.com/es/document/view/14285290/moringa-oleifera-madrigal-h-l-and-avalos-t-c-red-marango> (verificado 08 /2018).
25. Parrotta, J. A. *Moringa oleifera* Lam. Resedá, horseradish tree. New Orleans, LA: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Southern Forest Experiment Station. 1-6. 1993.
26. Vilariño, J. A. Solicitar al poder ejecutivo disponga promover en las regiones del noroeste y nordeste argentino - NOA y NEA - respectivamente, el cultivo de la especie exótica arbórea *Moringa oleifera* lam. Available from:  
(<http://www1.hcdn.gov.ar/proyxml/expediente.asp?fundamentos=si&numexp=2399-D-2010>) (verificado 08 /2018).
27. Cobas, A. C. and Molina, Tirado L. B. Aptitud papelera de *Moringa oleifera*. 5° Jornadas de Desarrollo e Innovación. Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). 2004.
28. Pantiu, A. J.; Capellari, A. and Kurtz, V. D. Sistemas silvopastoriles del centro y norte de la Provincia de Misiones, Argentina. Sistemas silvopastoriles. Revista veterinaria 21(1): p. 69–75. 2010.
29. Lavarack, B. P.; Griffin, G. J. and Rodman, D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. Biomass and Bioenergy. 23(5):p. 367-380. 2002.
30. Papatheofanous, G.; Billa, E.; Koullas, D. P.; Monties, B. and Koukios, E. G. Two-Stage Acid-catalyzed fractionation of lignocellulosic biomass in aqueous ethanol systems at low temperatures. Bioresource Technology 54: p. 305-310.

- 1995.
31. Dagnino, E. P.; Chamorro, R. E.; Romano, S. D.; Felissia, F. E. and Area, M. C. Optimization of the acid pretreatment of rice hulls to obtain fermentable sugars for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*. 42: p. 363 – 368. 2013. Available from: (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092666901200341X>) (2013)
  32. Gamez, S.; Gonzalez Cabriales, J. J.; Ramirez, J. A.; Garrote, G. and Vazquez, M. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *Journal of Food Engineering*. 74(1): p 78-88. 2006.
  33. Sasaki, M.; Adschiri, T. and Arai, K. Fractionation of sugarcane bagasse by hydrothermal treatment. *Bioresource Technology*. 86(3):p 301-304. 2003.
  34. Sun, J. X.; Sun, X. F.; Sun, R. C. and Su, Y. Q. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*. 56(2): p. 195-204. 2004.
  35. Area, M.C.; Felissia, F.E. and Vallejos, M.E. Ethanol-water fractionation of sugar cane bagasse catalyzed with acids. *Cellulose Chemistry and Technology*. 43(7-8): p. 269 - 277. 2009.
  36. Gabir, S.; Bentcheva, S. and Dafalla, S. Soda-anthraquinone pulping of Three Sudanese Hardwoods. *Journal of Tropical Science*. 37(3): p. 176 -182. 1997.
  37. Dhasmana, B. and Madan, R. N. Studies on the chemical composition and hemicelluloses of Moringa species. *Van Vigyan*. 28(1-2): p. 1-5. 1990.
  38. Dhasmana, B. and Madan, R. N. Evaluation of Moringa species for the production of paper making grade pulp. *Van Vigyan*. 28(4): p. 138 -140. 1990.
  39. Sixta, H. *Handbook of pulp*. Wiley-vch. 2006.
  40. Vallejos, M. E.; Felissia, F. E.; Curvelo, A. A. S.; Zambon, M. D.; Ramos, L. and Area, M. C. Chemical and physico-chemical characterization of lignins obtained from the ethanol-water fractionation of bagasse. *BioResources*. 6(2): p. 1158 - 1171. 2011.
  41. Felissia, F. E.; Vallejos, M. E. and Area, M. C. Lignin recovery from spent liquors of sugar cane bagasse ethanol- water fractionation. *Cellulose Chemistry and Technology*. 44(9-10): p.311-318. 2010.
  42. González, A. E.; Area, M. C.; Ferraz, A.; Park, S. W.; Black, G. and Villar, J. C. Biomass pretreatment for lignocellulosic fractionation and improved production of

- ethanol and lignin derivatives (BIOALCOHOLIG). Workshop on Hydrolysis Route for Cellulosic Ethanol from Sugarcane: Building the next generation of biofuels. Poster Session. February 2009, Campinas (SP), Brazil. 2009.
43. Felissia, F. E.; Area, M. C. and Venica, A. D. Recuperación de ligninas a partir de licores residuales de pulpado a la soda de bagazo. Jornadas de Investigación Científico - Tecnológicas. Octubre 2003, FCEQYN, UNaM. 2003.
  44. Area, M. C.; Felissia, F. E.; Sánchez Fernández, A. L.; Venica, A. D and Valade, J.L. Grafting of NSSC lignosulfonates for cationic flocculating agents production. *Cellulose Chemistry and Technology*. 36(1-2): p. 105-121. 2002.
  45. Area, M. C.; Felissia, F. E.; Martos, M. S.; Bengoechea, D. I.; Venica, A. D. and Valade, J. L. Ultrafiltration of NSSC spent liquors, and its utilization as papermaking additives. *Tappi Journal*. 84 (6): p. 1-15. 2001. ISSN: 0734-1415.
  46. Area, M. C.; Felissia, F. E.; Venica, A. D. and Valade, J. L., NSSC process optimization: Pulping, pulps and spent liquors. *Tappi Journal*. 84(4): p. 1-13. 2001. ISSN 0734-1415.
  47. Area, M.C.; Felissia, F.E.; Venica, A. and Valade, J.L. Upgrading spent liquors from NSSC process II: Lignosulphonates and hemicelluloses molecular weights distributions. *Cellulose Chemistry and Technology*. 34(5-6):p. 525-535. 2000.
  48. Area, M. C.; Felissia, F. E.; Núñez, C. E.; Venica, A. D. and Valade, J. L. Upgrading spent liquors from NSSC process I: Identification and quantitation of organic components. *Cellulose Chemistry and Technology*. 34(1-2): p. 173-182. 2000.
  49. <https://www.scopus.com>. Palabra clave: *Moringa oleifera*.  
<https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic> (verificado 07/2019)
  50. FAO. El estado de los bosques del mundo 2012. Available from:  
[www.fao.org/docrep/016/i3010s/i3010s00.pdf](http://www.fao.org/docrep/016/i3010s/i3010s00.pdf) (verificado 11/2018)
  51. Salusso, M. E. Regulación ambiental: Los bosques nativos. Una visión económica. p. 1-92. 2008. Available from:  
<http://www.eumed.net/libros-gratis/2009b/551/indice.htm> (verificado 11/2018)  
<https://mpr.ub.uni-muenchen.de/16662/>
  52. Lavalle, A.; Fernández, N.; Lozanoff, J.; Ferro, G. and Fiocchi, S. Política forestal Los bosques nativos y su preservación del medio ambiente. Observatorio de políticas públicas del cuerpo de administradores gubernamentales de la jefatura



- de gabinete de ministros. Argentina. p. 1-273. 2010.
53. Sharry, S. Argentina innovadora 2020 - Producción y procesamiento de recursos forestales. p. 1-31. 2013.
  54. Wabo, E.; Montenegro, C.; Bertolami, F.; Bono, J.; Manghi, E.; Parmuchi, M. Picchio, P.; Strada, M. and Stramati, M. Propuesta de Programa Nacional de Inventario de Bosques Nativos para la República Argentina. 2009.  
Available from:  
[http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/UMSEF/File/pni\\_sinbn\\_umsef.pdf](http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/UMSEF/File/pni_sinbn_umsef.pdf)  
(verificado 11/2018)
  55. Braier, G.; Esper, N. and Corinaldesi, L. Tendencias y perspectivas del sector forestal al año 2020. Argentina. Secretaria de Ambiente y desarrollo sustentable de la Nacion Argentina, Secretaria de Agricultura, Ganaderia, Pesca y Alimentos de la Nacion Argentina. p. 1-71. 2004.
  56. FAO. Situación de los bosques del mundo 2011. Available from:  
<http://www.fao.org/docrep/013/i2000s/i2000s.pdf> (verificado 11/2018)
  57. Zajdband, A. D. Integrando actividades en la provincia de Misiones. Asociación Ecología, Tecnología y Cultura en los Andes. Revista LEISA de Agroecología 25(1): p. 31-33. 2009.
  58. Pereyra, O.; Suirezs, T. M.; Pitsch, C. and Baez, R. Estudio de las Propiedades Físico-mecánicas y Comportamiento en Procesos Industriales de la Madera de Kiri Grevillea, Paraiso y Toona. Floresta 36(2): p. 213-223. 2006.
  59. Información técnica - Caracterización Regional. Nea Misiones Forestal.  
Available from:  
<http://neamisionesforestal.blogspot.com/p/informacion-tecnica.html>  
(verificado 11/2018)
  60. Camargo, A. A. Alguns aspectos fundamentais relacionados á recuperação de ambientes degradados In: Giménez, A.M.y G.I. Bolzón (Ed) Educación e Investigación Forestal para un equilibrio vital. Cooperación Binacional Argentina-Brasil. Universidad Nacional de Santiago del Estero (Argentina) – Universidad Federal de Paraná (Brasil). Santiago del Estero, Argentina. Capítulo 2. p. 57-76. 2014.
  61. Fassola, H. E.; Lacorte, S. M.; Pachas, A. N.; Goldfarb, C.; Esquivel, J.; Colcombet, L.; Crechi, E. H.; Keller, A. and Barth, S. R. Los sistemas

- silvopastoriles en la región subtropical del NE Argentino. XIII Congreso Forestal Mundial. Argentina. p. 1-8. 2009.
62. Documento de trabajo. Instituto de estudios sobre la realidad Argentina y Latinoamericana IERAL de fundacion Mediterránea. Una Argentina Competitiva, Productiva y Federal. 95(17): p. 1-49. 2011.
  63. Rovira, C. E. Comision coordinadora de ordenamiento territorial - Gobierno de la Provincia de Misiones.2006.
  64. Pandey, A.; Pradheep, K.; Gupta, R.; Nayar, E. R. and Bhandari, D. Drumstick tree (*Moringa oleifera* Lam.): a multipurpose potential species in India. Genetic Resources and Crop Evolution, 58: p. 453 - 460. 2010.
  65. Ramachandran, C.; Peter, K. V. and Gopalakrishnan, P. K. Drumstick (*Moringa oleifera*): A Multipurpose Indian Vegetable. Economic Botany, 34(3): p. 276 -283. 1980. Available at: <http://www.jstor.org/stable/4254186> (verificado 11/2018).
  66. Olson, M. E. The home page of the plant family Moringaceae. Available at: [www.mobot.org/gradstudents/oslon/ Moringa home.html](http://www.mobot.org/gradstudents/oslon/Moringa_home.html). 1999. (verificado 11/2018).
  67. Navie, S. and Csurhes, S. Weed risk assessment Horseradish tree. Biosecurity Queensland - Department of Employment, Economic Development and Innovation. p. 1-26. 2010. Available from: <https://es.scribd.com/document/149727860/IPA-Horseradish-Tree-Risk-Assessment-moringa-pdf> (verificado 11/2018).
  68. Mendoza Ortiz, J. A. Tesis: Características agronómicas de la moringa (*Moringa oleifera* Lam.) y su posible adaptación a las condiciones de Chile. 2013. Available from: URI: <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/114958>. (verificado 11/2018)
  69. Mapa distribución de la *Moringa oleifera* en el mundo. Available from: <http://www.gbif.org/> (verificado 11/2018)
  70. Olson, M. E. *Moringa oleifera* : Un árbol multiusos para las zonas tropicales secas. Revista Mexicana de Biodiversidad. 82: p. 1071–1082. 2011.
  71. Meena, A. K.; Sachan, A.; Kaur, R.; Pal, B., and Singh, B. *Moringa oleifera*: A Review. Journal of Pharmacy Research. 3(4): p. 840–842. 2010.
  72. Foidl, N.; Makkar, H. P. S. and Becker, K. The potential of *Moringa oleifera* for agricultural and industrial uses. What development potential for *Moringa*

- products? . Dar Es Salaam. Tanzania. p. 1–19. 2001.
73. Del Toro, A. J. and Carballo, L. R. Valoración de las propiedades nutricionales de *Moringa oleifera* en el departamento de Bolívar. Revista de Ciencias. Universidad del Valle - Colombia. 15: p. 23-30. 2011.
  74. Velasquez, C. Cultivo de la moringa ya es una realidad en el Perú. Available from: <http://www.agronegocios.pe/negocios/item/578-cultivo-de-la-moringa-ya-es-una-realidad-en-el-peru>. 2013. (verificado 11/2018)
  75. Moringa en la ciudad de Santa Cruz de las Sierras. Bolivia. Available from: <http://moringasalud-bolivia.blogspot.com.ar/2015/03/en-la-ciudad-de-santa-cruz-de-la-sierra.html>. 2015. (verificado 11/2018)
  76. Bogado, O. En Itapúa, agricultores probarán una nueva siembra: el moringá. Paraguay. Diario Última Hora. Available from: <http://www.ultimahora.com/en-itapua-agricultores-probaran-una-nueva-siembra-el-moringa-n22012.html>. 2012. (verificado 11/2018)
  77. Paraguay exportará entre 12 y 15 mil kilos de moringa a Europa. Diario La Nacion - Paraguay. Available from: <http://www.lanacion.com.py/2015/04/27/paraguay-exportara-este-ano-entre-12-y-15-mil-kilos-de-moringa-a-europa>. 2015. (verificado 11/2018)
  78. Hassan, M. Products and Markets, *Moringa oleifera*. Non-wood for Prod News. 17: p. 30–32. 2008
  79. Nouman, W.; Siddiqui, M. T.; Basra, S. M. A.; Farooq, H.; Zubair M. and Gull, T. Biomass production and nutritional quality of *Moringa oleifera* as field crop. Turkish Journal of Agriculture and Forestry. 37: p. 410-419. 2013. Available from: <http://online.journals.tubitak.gov.tr/openDoiPdf.htm?mKodu=tar-1206-29> (verificado 11/2018)
  80. Mayorga, L. and Foidl, N. Evaluación del marango (*Moringa oleifera* Lam.) en la alimentación de cerdos de engorde. Universidad Nacional de Ingeniería – Centro de Investigación y Estudio del Medio Ambiente - Nicaragua. 2001.
  81. Sebola, N. A.; Mlambo, V.; Mokoboki, H. K. and Muchenje, V. Growth performance and carcass characteristics of three chicken strains in response to incremental levels of dietary *Moringa oleifera* leaf meal. Livestock Science. 178: p. 202–208. 2015.
  82. Sahay, S.; Yadav, U. and Srinivasamurthy, S. Potential of *Moringa oleifera* as a

- functional food ingredient : A review. *International Journal Food Science and Nutrition*. 2(5): p.37–37. 2017
83. Arena, M. E. and Radice, S. Seasonal variation in leaf growth and antioxidant content of *Moringa oleifera* cultivated at Buenos Aires, Argentina. *International Journal of Agriculture and Biology*. 18(4): p. 719–725. 2016.
  84. Yongabi, K. A.; Lewis, D. M. and Harris, P. L. A. *Moringa oleifera* disinfectant-sand filter integration: A review of an alternative sustainable technology for household water treatment. *Journal of Enviromental Science and Engineering*. 5: p. 1100–1108. 2011.
  85. Sánchez machado, D. I.; López Cervantes, J.; Núñez Gastélum, J. A.; Servín M. L. G.; López Hernández, J. and Paseiro Losada P. Effect of the refining process on *Moringa oleifera* seed oil quality. *Food Chemistry*. 187: p. 53–57. 2015
  86. Ghazali, H. M.; Putra, U. and Mohammed, A. Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention - *Moringa oleifera* seed oil : Composition, nutritional aspects and health attributes. Chapter 93. 2011.
  87. Leone, A.; Spada, A.; Battezzati, A.; Schiraldi, A.; Aristil, J. and Bertoli, S. *Moringa oleifera* Seeds and Oil : Characteristics and Uses for Human Health. *International Journal of Molecular Sciences*. p. 1–14. 2016.
  88. Warra, A. A. A review of *Moringa oleifera* Lam. Seed oil prospects in personal care formulations. *Research and Reviews: Journal of Pharmaceutics Nanotechnology*. 2(3): p. 31–34. 2014.
  89. Martín, C.; Martín, G.; García, A.; Fernández, T. and Hernández, E. Crítica Potential applications of *Moringa oleifera*. A critical review. *Pastos y Forrajes* 36(2): p. 137–49. 2013.
  90. Pérez, A.; Sánchez, T.; Armengol, N. and Reyes, F. Características y potencialidades de *Moringa oleifera* Lamark. Una alternativa para la alimentación animal. *Pastos y follajes*. 33(40): p1-16. 2010.
  91. Cerrato, L. Cultivo de *Moringa oleifera*. Secretaria de agricultura y ganadería. Programa nacional de desarrollo agroalimentario. Honduras. p. 1-2. 2008.
  92. Pérez, Á. R.; Benítez, J. O.C.; García, E. V. and Obregón, J. F. *Moringa oleifera*. Una alternativa forrajera para Sinaloa. Colección resultado de proyectos. p 1-30. 2011.
  93. Rajagopalbabu, S.; Parthasarathy, R.; Subramanian, S.; Rabindra, R. J. and

- Kennedy J. S. Susceptibility of the moringa hairy caterpillar, *Eupterote mollifera* walker (Lepidoptera: Eupterotidae) to certain formulations of *Bacillus thuringiensis*. Conference proceedings Symposium of Biological Control of Lepidopteran Pests. Bangalore. India. p. 177-179. 2002
94. Palada, M. C. and Chang, L. C. Prácticas culturales sugeridos de Moringa. International Cooperators' Guide. p 1-7. 2003.
  95. Sjöström, E. Wood Chemistry. Cap 1, 2 y 3. Segunda edición. 1993.
  96. Estructura de celulosa. Available from:  
[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0b/Estructura\\_celulosa.png/500px-Estructura\\_celulosa.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0b/Estructura_celulosa.png/500px-Estructura_celulosa.png). (Verificado 11/2018)
  97. Arvidsson, M. and Roman, H. Process integration study of a biorefinery producing ethylene from lignocellulosic feedstock for a chemical cluster. 6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. Dubrovnik. Croatia. 2011.
  98. Hon, D. N. S. and Shiraishi, N. Hon, D. N. S., and Shiraish N. Wood and cellulosic chemistry. Cap 1 and 2. Marcel Dekker Inc. New York. 2001.
  99. Estructura de lignina  
<https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Lignina&oldid=100686950>. Lignina. (2017, 25 de julio). Wikipedia, La enciclopedia libre. 2017;2017.
  100. Smook, G. Manual para técnicos de pulpa y papel. Tappi Press. Atlanta. USA. 1990.
  101. Area M. C. and Popa V. L. Characteristics of Cells and Properties of Pulps in Wood fibres for papermaking, Smithers Pira ,UK (ISBN-13: 9781909030862). Chapter 4, p: 67-90. 2014.
  102. Area, M. C.; Vallejos M. V. Biorrefinerías a partir de recursos lignocelulosicos. Editorial Académica Española. Saarbrücken, Alemania. 2012. ISBN 978-3-659-05295-8.
  103. Ministerio de Economía, Industria y Competitividad. Manual sobre las Biorrefinerías en España (Plataforma Tecnológica Española de la Biomasa (BioPlat) y Sustainable Quemistry (ES). p1-92. 2017.
  104. Trigo, E. J.; Mentaberry A.; Cap E. J.; Zelada, A. and Villarreal, F. El potencial de la bioeconomía y las biorrefinerías en la Argentina. p. 1-36. 2011. Available from:[http://www.argentinainnovadora2020.mincyt.gob.ar/?wpfb\\_dl=25.ar/?wpfb](http://www.argentinainnovadora2020.mincyt.gob.ar/?wpfb_dl=25.ar/?wpfb)

\_dl=25 (Verificado 11/2018)

105. King, D.; Inderwildi, O. R. and Williams, A. The Future of Industrial Relations. World Economic Forum. Committed to improving the state of the world. 2010.
106. Godino, M.; Villegas, s.; Izquierdo, M. I.; Velasquez, J.C. and Vargas, R. Evaluación del uso energético de la *Moringa oleifera*. 6to Congreso Forestal Español. p. 1-9. 2013.
107. Browne, T. Economics of commodity chemical and fuels from forest biomass: The biorefinery option. *Pulp&Paper Canada*. 12: p. 21-24. 2012.
108. Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y.Y. Holtzapple, M. and Ladisch, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 96(6): p.673–686. 2005.
109. Nguyen, Q.; Tucker, M.P.; Keller, F. and Eddy, F.P. Two-stage dilute-acid pretreatment of softwoods. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. Spring (84–86): p.561–76. 2000.
110. Mok, W. S. L. and Antal, M. Uncatalyzed Solvolysis of Whole Biomass Hemicellulose by Hot Compressed Liquid Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 31(4):1157– 1161. 1992.
111. Pettersen, R. The chemical composition of wood. *Chem solid wood*. Cap 2. p. 57-126.1984. Available from:  
<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1984/pette84a.pdf>
112. Ramaswamy, S.; Huang H. J. and Ramarao B. V. Separation and Purification Technologies in Biorefineries. 569 p. 2013.  
Available from: Ebooks Chemical Engineering  
<https://www.facebook.com/pages/Ebooks-Chemical-Engineering/238197077030>
113. Sengupta, D. and Pike R. W. Chemicals from Biomass: Integrating Bioprocesses into Chemical Production Complexes for Sustainable Development. *Green Chemistry and Chemical Engineering*. Series Editor: Sunggyu Lee. Ohio University, Athens, Ohio, USA. 481 p. 2012.
114. Jahan, M. S.; Chowdhury, D. A. N. and Islam, K. M. Investigation on Soda and Soda-Anthraquinone (AQ) Pulping of *Saccharum spontaneum*. 2002.  
<https://www.tappsa.co.za/archive/index.html>, 2002, Tappsa. 2002.
115. Dino, M.; Munari M.; Cioro, M., and Lerici, C. R. Interaction between Maillard reaction products and lipid oxidation in starch-based model systems. *Journal*

- Science Food Agriculture. 80(6): p. 684–90. 2000.
116. Duff, S. J. and Murray, W. D. Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review. *Bioresource Technology*. 55(1): p. 1-33. 1996.
  117. Galbe, M. and Zacchi, G. A review of the production of ethanol from softwood. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 59(6): p. 618-628. 2002.
  118. El-Naggar, N. E.; Deraz, S. and Khalil, A. Bioethanol production from lignocellulosic feedstocks based on enzymatic hydrolysis: Current status and recent developments. *Biotechnology*. 13(1): p. 1-21. 2014.
  119. Taherzadeh, M. J. and Karimi, K. (2007). Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *BioResources*. 2(4): p.707–738. 2007.
  120. Olofsson, K.; Bertilsson, M. and Lidén, G. A short review on SSF—an interesting process option for ethanol production from lignocellulosic feedstocks. *Biotechnology for biofuels*. 1(1): p.1- 7. 2008.
  121. Perry, H. J. Manufacture of Mechanical Pulp. In: Graw-Hill M, editor. Chapter 3. 1950. p. 181–251.
  122. Gomes, F. J. B.; Colodette, J. L.; Milanez, A.; Del R o, J. C.; dos Santos Muguet, M. C.; Batalha, L. A. R. and Gouv ea, A. D. F. G. Evaluation of alkaline deconstruction processes for Brazilian new generation of eucalypt clones. *Industrial Crops and Products*. 65: p. 477-487. 2015.
  123. Kaur, H.; Dutt, D. and Tyagi, C. H. Optimization of soda pulping process of lignocellulosic residues of lemon and sofia grasses produced after steam distillation. *BioResources*. 6(1): p. 103-120. 2010.
  124. Blain, T. J. Anthraquinone pulping: fifteen years later. *Tappi Journal*. 76: p. 137–46. 1993.
  125. Hern andez, M. Evaluaci n de pulpa para papel obtenida a partir de raquis de palma africana (*Elaeis guineensis*) por el m todo a la soda. 2010.
  126. Jer nimo, L. H.; Foelkel, C. E. and Frizzo, S. Adi o de antraquinona na polpa o alcalina de *Eucalyptus saligna*. *Ci ncia Florestal*. 10(2): p. 31–37. 2000.
  127. FAOSTAT. Forestry Production and Trade. Regions: World, Country: Argentina, Brasil, Production Quantity and Import value. Dissolving wood pulp Available from: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO> (Verificado 07/2019)
  128. Chen, C.; Duan, C.; Li, J.; Liu, Y.; Ma, X.; Zheng, L. and Ni, Y. Cellulose (dissolving pulp) manufacturing processes and properties: A mini-review.

- BioResources. 11(2): p. 5553-5564. 2016.
129. Liu, Y.; Shi, L.; Cheng, D. and He, Z. Dissolving pulp market and technologies: Chinese prospective-A mini-review. *BioResources*. 11(3): p. 7902-7916. 2016.
  130. Seymour, R. B. and Carraher, C. E. *Introducción a la química de los polímeros*. Reverté. 1995.
  131. Siró, I. and Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*. 17(3): p. 459-494. 2010.
  132. Chinga-Carrasco, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: the morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Research Letters*. 6(1): p. 417. 2011.
  133. Chauhan, V. S. and Chakrabarti, S. K. Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products. *Cellulose Chemistry and Technology*. 46(5): p. 389. 2012.
  134. Chirayil, C. J.; Mathew, L. and Thomas, S. Review of recent research nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers. *Reviews on Advanced Materials Science*. 37: p. 20-28. 2014.
  135. Jiang, F. and Hsieh, Y. L. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. *Carbohydrate Polymers*. 95(1): p. 32-40. 2013.
  136. Chaker, A.; Mutjé, P.; Vilar, M. R. and Boufi, S. Agriculture crop residues as a source for the production of nanofibrillated cellulose with low energy demand. *Cellulose*. 21(6): p. 4247-4259. 2014.
  137. Kamm, B.; Gruber, P. R. and Kamm, M. *Biorefineries-industrial processes and products vol.1*. 2006.
  138. Yang, W.; Cheng, T.; Feng, Y.; Qu, J.; He, H. and Yu, X. Isolating cellulose nanofibers from steam-explosion pretreated corncobs using mild mechanochemical treatments. *Bioresources*. 12(4): p. 9183-9197. 2017.
  139. Chakraborty, A.; Sain, M. M.; Kortschot, M. T. and Ghosh, S. B. Modeling energy consumption for the generation of microfibrils from bleached kraft pulp fibres in a PFI mill. *BioResources*. 2(2): p. 210-222. 2007.
  140. Kerekes, R. J. Characterizing refining action in PFI mills. *Tappi Journal*. 4(3): p. 9-13. 2005.
  141. Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A. and Bras, J. Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate*



- polymers. 90(2): p. 735-764. 2012.
142. Gray, D. Nanocellulose: from nature to high performance tailored material. *Holzforschung*. 67(3): p. 353-353. 2013.
  143. Bajpai, P. *Pulp and Paper Industry: Nanotechnology in Forest Industry*. Elsevier. P. 258. 2016.
  144. Saito, T. and Isogai, A. Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 289(1-3): p. 219-225. 2006.
  145. Kangas, H.; Lahtinen, P.; Sneek, A.; Saariaho, A. M.; Laitinen, O. and Hellén, E. Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 29(1): p. 129-143. 2014.
  146. Cheng, Q.; Wang, J.; McNeel, J. and Jacobson, P. Water retention value measurements of cellulosic materials using a centrifuge technique. *BioResources*, 5(3): p. 1945-1954. 2010.
  147. Besbes, I.; Alila, S. and Boufi, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*. 84(3): p. 975-983. 2011.
  148. Saito, T.; Okita, Y.; Nge, T. T.; Sugiyama, J. and Isogai, A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydrate polymers*. 65(4): p. 435-440. 2006.
  149. Desmaisons, J.; Boutonnet, E.; Rueff, M.; Dufresne, A. and Bras, J. A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. *Carbohydrate polymers*. 174: p. 318-329. 2017.
  150. Guerra, F. J. D. *Técnicas de microscopía optica*. 698: p. 225–258. 2004.
  151. Wang, Q. Q.; Zhu, J. Y.; Gleisner, R.; Kuster, T. A.; Baxa, U. and McNeil, S. E. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. *Cellulose*. 19(5): p. 1631-1643. 2012.
  152. Mohtaschemi, M.; Dimic-Misic, K.; Puisto, A.; Korhonen, M.; Maloney, T.; Paltakari, J. and Alava, M. J. Rheological characterization of fibrillated cellulose suspensions via bucket vane viscometer. *Cellulose*. 21(3): p. 1305-1312. 2014.
  153. Pääkkö, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J. and Lindström, T. Enzymatic hydrolysis combined with

- mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*. 8(6): p. 1934-1941. 2007.
154. Vilorio, P. R.; Marfisi, S.; Rondón, P. O. and Rojas, B. Obtención de celulosa microcristalina a partir de desechos agrícolas del cambur (*Musa sapientum*). Síntesis de celulosa microcristalina. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 15(6): p. 286-300. 2014.
  155. Chun, S. J.; Lee, S. Y.; Doh, G. H.; Lee, S. and Kim, J. H. Preparation of ultrastrength nanopapers using cellulose nanofibrils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 17(3): p. 521-526. 2011.
  156. Humphreys, F. R. and Kelly, J. A method for the determination of starch in wood. *Analytica Chimica Acta*. 24: p. 66–70. 1961.
  157. Maekawa, E. and Koshijima, T. Effect of Acetate Buffer in Preparing Chlorite Holocellulose from Woody Materials. *Tappi Journal*. 66(11): p. 79. 1983.
  158. Núñez, C. E. Método de Disgregado de Material Fibroso Lignocelulósico con Dióxido de Cloro y Carbonato de Sodio. *El Papel*. 173(4):42–45. 2013.
  159. Urias, J. C. T. Determinación de los índices de calidad de pulpa para papel de 132 maderas latifoliadas. *Madera y Bosques*. 2(2): p. 29-41. 1996.
  160. Habibi, Y.; Chanzy, H. and Vignon, M. R. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose*. 13(6): p. 679-687. 2006.
  161. Zakis, G. L. *Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives*. TAPPI Press Atlanta, GA. 1994.
  162. Khider, T. O. and Elsaki, O. T. Heat value of four hardwood species from Sudan. *Journal of Forest Products & Industries*, 1(2): p. 5-9. 2012.
  163. Núñez, C. E. and Ely, R. Medición de densidades de eucaliptus utilizadas para pastas provenientes de Misiones y norte de Corrientes. *ATIPCA*. 27(3): p. 24–34. 1988.
  164. INTA – SAGyP. *Manual para Productores de Eucaliptos de la Mesopotamia Argentina. Propiedades de la Madera de Eucalipto*. 1995.
  165. Ekhuemelo, D. O. and Udo, A. M. Investigation of variations in the fibre characteristics of *Moringa oleifera* (Lam) stem for pulp and paper production. *International Journal of Science and Technology*. 5(1): p. 19-20. 2016.
  166. Carlquist, S. Wood and bark anatomy of Caricaceae; correlations with systematics and habit. *IAWA Journal*. 19(2): p. 191-206. 1998.
  167. Ekhuemelo, D. O.; Oluwalana, S. A. and Adetogun, A. C. Potentials of agricultural

- waste and grasses in pulp and papermaking. *Journal of Research in Forestry, Wildlife and Environment*. 4(2): p. 79-91. 2012.
168. Agnihotri, S.; Dutt, D. and Tyagi, C. H. Complete characterization of bagasse of early species of *Saccharum officinerum*-Co 89003 for pulp and paper making. *BioResources*. 5(2): p. 1197-1214. 2010.
169. Dutt, D. and Tyagi, C. H. Comparison of various eucalyptus species for their morphological, chemical, pulp and paper making characteristics. 18(2): p.145–151. 2011.
170. Hart, P. W. and Rudie, A. W. Anthraquinone-A review of the rise and fall of a pulping catalyst. *Tappi Journal*. 13(10): p. 23-31. 2014.
171. Ehman, N. V.; Rodriguez Rivero, G.; Area, M. C. and Felissia, F. E. Dissolving pulps by oxidation of the cellulosic fraction of lignocellulosic waste. *Cellulose Chemistry and Technology*. 51(9-10): p. 863-870. 2017.
172. Kruyeniski, J.; Ferreira, P. J.; Carvalho, M. D. G. V. S.; Vallejos, M. E.; Felissia, F. E. and Area, M. C. Physical and chemical characteristics of pretreated slash pine sawdust influence its enzymatic hydrolysis. *Industrial Crops and Products*. 130: p. 528-536. 2019.
173. Penín, L.; Peleteiro, S.; Santos, V.; Alonso, J. L. and Parajó, J. C. Selective fractionation and enzymatic hydrolysis of *Eucalyptus nitens* wood. *Cellulose*. 26(2): p. 1125-1139. 2019.
174. El-Mansouri, N. E. and Salvadó, J. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. *Industrial Crops and Products*. 26(2), p. 116-124. 2007.
175. Vallejos, M. E.; Felissia, F. E.; Curvelo, A. A. D. S.; Zambon, M. D.; Ramos, L. E. and Area, M. C. Chemical and physico-chemical characterization of lignins obtained from the ethanol-water fractionation of bagasse. 2011.
176. Hu, L.; Pan, H.; Zhou, Y. and Zhang, M. Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: A brief review. *BioResources*. 6(3): p. 3515-3525. 2011.
177. Tomani, P. The lignoboost process. *Cellulose Chemistry & Technology*. 44(1): p. 53-58. 2010.

## ANEXOS

### Anexos I

Jorge A. Velásquez J. ; Germán C. Quintana M. (Editors),  
**Proceedings of the VIII CIADICYP**

The VIII IberoAmerican Congress on Pulp and Paper Research  
November, 26-28. 2014, Medellín, Colombia. © 2014 UPB and © 2014 RIADICYP and  
© 2014 PROVALOR. All rights reserved.

#### **CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE *Moringa oleifera* PARA SU APROVECHAMIENTO EN BIORREFINERIAS. 1. APTITUD PAPELERA**

**Julieta B. Benitez<sup>1\*</sup>, Maria E. Vallejos<sup>1</sup>, Maria C. Area<sup>1</sup>, Fernando E. Felissia<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Programa de Celulosa y Papel - Instituto de Materiales de Misiones (CONICET UNaM).

Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales, Posadas, Misiones, Argentina

\*julietabeatriz.benitez @yahoo.com.ar

#### **RESUMEN**

La *Moringa oleifera* (MO) un recurso lignocelulósico a partir del cual se puede obtener productos de alto valor aplicando procesos basados en el concepto de biorrefinería forestal. Las semillas y follaje de esta especie tienen valor nutricional para consumo humano y animal y propiedades medicinales. El objetivo de este estudio fue caracterizar química y morfológicamente la MO para evaluar su aptitud papelera. Se analizaron los cortes histológicos y las características morfológicas de las fibras. La madera presentó baja densidad básica (0.19 g/cm<sup>3</sup>) y densidad seca (0.29 g/cm<sup>3</sup>) respecto de otras materias primas lignocelulósicas convencionales. El contenido de corteza fue elevado (21.7% bs) debido a la edad del árbol (madera juvenil). La *Moringa oleifera* se compone de 48.2% de carbohidratos totales, 19.6% de lignina total, 16.9% de extractivos totales y 10.4% de cenizas. Los parámetros anatómicos promedio de las fibras fueron: 0.92 mm de longitud, 55.8 µm de diámetro, 4,08 µm de espesor de pared y 47.6 µm de lumen. A partir de estos parámetros se determinaron las siguientes relaciones biométricas para la predicción de calidad de pulpa para papel: coeficiente de flexibilidad (85.4%), coeficiente de rigidez (14.6%), índice de fieltabilidad (16.5%) y relación de Runkel (0.17). El coeficiente de flexibilidad y la relación de Runkel indican que las fibras son aptas para hacer papel, sin embargo, el índice de fieltabilidad y el coeficiente de rigidez indican que son fibras con pobre calidad de formación y baja resistencia al rasgado. Por estas características podrían utilizarse como fibras de relleno en la fabricación de papel.

**PALABRAS CLAVE:** aptitud papelera, características biométricas, composición química, *Moringa oleifera*.

# CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE *Moringa oleifera* PARA SU APROVECHAMIENTO EN BIORREFINERIAS. 1. APTITUD PAPELERA

Julietta B. Benítez<sup>\*1</sup>, María E. Vallejos<sup>1</sup>, María C. Area<sup>1</sup>, Fernando E. Felissia<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Programa de Celulosa y Papel - Instituto de Materiales de Misiones (CONICET-UNaM).

Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales, Posadas, Misiones, Argentina

\*julietabeatriz.benitez@yahoo.com.ar



## Introduction

The growing demand for forest biomass has motivated the cultivation of short rotation forest plantations in developed and developing countries. *Moringa oleifera* (MO) is known commercially by the nutritional value of its seeds, leaves, stems and flowers for human and animal consumption. This fast-growing species adapts to a wide range of soils. It is cultivated in Paraguay, Brazil and Bolivia and there are few precedents in Argentina.

The use of moringa as a lignocellulosic source would be integrated to the current use of seeds and leaves as low cost fodder and as medicinal products, getting a better return on the producers and greater sustainability of the activity.

It is well known that fiber length exerts a great influence on paper sheet formation. Biometric characters are mathematical relationships between fiber dimensions (fiber length and width, lumen diameter and cell wall width) used to determine if the suitability of a wood for papermaking [1].

## Objectives

The aim of this study was to characterize the chemical and morphological properties of *Moringa oleifera* to assess its papermaking aptitude, as a first stage for the evaluation of possible use of its wood in biorefineries.

## Methods

***Moringa oleifera* stem**  
Age: 3 year old  
Provenance: Paraguay

### Analytical methods for chemical characterization

Standard Biomass Analytical Methods, of the National Renewable Energy Laboratory NREL were used:  
 ♦ "Preparation of Samples for Compositional Analysis" NREL/TP-510-42620  
 ♦ "Determination of Extractives in Biomass" NREL/TP-510-42619, "Determination of Ash in Biomass" NREL/TP-510-42622  
 ♦ "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass" NREL/TP-510-42618.  
 For carbohydrates identification: Liquid chromatography HPLC with a column AMINEX-HPX87H (BIO-RAD) with refractive index and diode array detectors.

### Techniques

- ♦ Bark thickness (as % of wood)
- ♦ Basic density and dry density according to TAPPI T258 om-94
- ♦ Microscopic characteristics by histological cuts using a optical microscope (Zeiss) with image analyzer.
- ♦ Fiber measurements were conducted on 200 fibers (average fiber length, fiber diameter and lumen width values, with their coefficients of variation).
- ♦ Sheet images were taken with an electronic microscope SEM with EDS Lamarx.

## Results

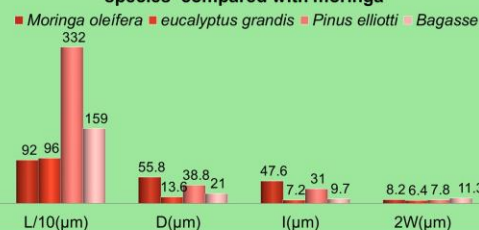
*Moringa Oleifera* wood showed to have low basic density (0.19 g/cm<sup>3</sup>) and dry density (0.29 g/cm<sup>3</sup>) respect to other conventional lignocellulosic raw materials.

The bark content was high (21.7% bs) due to the age of the tree (juvenile wood).

The average fiber parameters were: 0.92 mm length, 55.761 μm diameter, 4.088 μm wall thickness and 47.6 μm lumen.

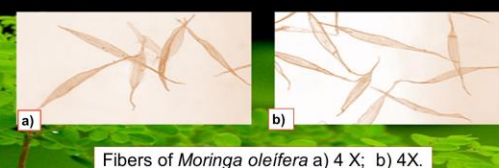
The biometric relationships for paper quality prediction: Flexibility coefficient (85.4%), Stiffness coefficient (14.6%), Felting index (16.5%) and Runkel ratio (0.17).

### Dimensions in average values of the principal species compared with moringa

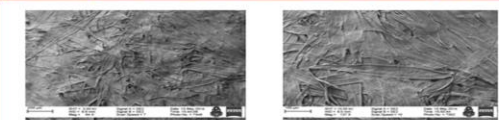


### Chemical composition (% dry basis) of total *Moringa oleifera* wood

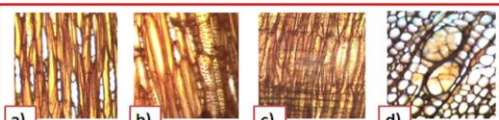
Alcohol extractives	8.50
Water extractives	8.40
Insoluble lignin	18.30
Soluble lignin	1.30
Glucan	38.4
Xylans	8.10
Galactans	1.70
Arabinans	0.80
Mannan	1.00
Acetyl	1.70
Ash	10.40



Fibers of *Moringa oleifera* a) 4 X; b) 4X.



Sheet made from disintegrated wood of *Moringa oleifera*



Histological sections of *Moringa oleifera*: a) and b) Tangential section 10X; c) Radial section 10X; d) Cross section 10X.

## Conclusion

The information provided by the biometric characteristics resulted contradictory, but reflect juvenile wood properties. In conclusion, *Moringa oleifera* fibers could be used as filling fibers in papermaking or as raw material for high value cellulose products, as dissolving pulps.

## References

1. M. C. Area, V. L. Popa, "Characteristics of Cells and Properties of Pulps" in *Wood fibres for papermaking*, Smithers Pira, Chapter 4, UK 67-90 (2014) (ISBN-13 : 9781909030862)

**MORINGA OLEIFERA: APROVECHAMIENTO DEL LEÑO**

Benitez, Julieta B.; Vallejos, Maria E.; Area, Maria C.; Felissia, Fernando E.

Programa de Celulosa y Papel - Instituto de Materiales de Misiones (CONICET-UNaM). Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales, UNaM.  
Félix de Azara 1552. (3300) Posadas, Misiones. Argentina.

E-mail: [julietabenitez@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:julietabenitez@fceqyn.unam.edu.ar)

Palabras Claves: *Moringa oleifera*, biorrefinería, caracterización morfológica.

La *Moringa oleifera* pertenece a la familia de las moringáceas. Es una de las trece especies que existen en el mundo, se caracteriza por su rápido crecimiento y el aporte de nutrientes al suelo de cultivo.

En la última década han aumentado de manera exponencial los estudios sobre este recurso, principalmente en áreas como agricultura y ciencias biológicas, farmacología, toxicología y farmacéutica, como también medicina.

El interés que ha despertado este recurso en Argentina es debido a sus propiedades nutritivas y medicinales. La región óptima para su cultivo abarca la Mesopotamia, la mitad de la superficie de las provincias de Formosa y Chaco, casi toda Santa Fe y gran parte de Buenos Aires. Se cultiva en Paraguay, Brasil y Bolivia, en donde ya se comercializan las hojas y semillas.

Este cultivo puede insertarse en los sistemas silvopastoriles de la provincia de Misiones como una alternativa para mejorar la rentabilidad de la tierra a través de la diversificación de la producción. Su inserción como cultivo forestal brindaría la posibilidad de utilizar las hojas como forraje para alimentación animal y la elaboración de productos de consumo humano, lo cual mejoraría la rentabilidad de los productores y la sustentabilidad de la actividad.

El concepto de Biorrefinería se puede aplicar al leño de este árbol, es decir transformar la biomasa en diferentes productos, y hasta el momento no se han aprovechado los troncos y ramas generados de la cosecha de hojas y vainas de semillas.

En este trabajo se presentan la composición química, la caracterización morfológica y las dimensiones biométricas de las fibras. Se muestran los esquemas para la separación de las diferentes fracciones mayoritarias del leño: celulosa, hemicelulosa y lignina, y las estrategias para la obtención de glucosa para la fermentación a etanol, de la pulpa para disolver y de nanocelulosa.

### AnexoIII

## Microfibrillated lignocellulose (MFLC) from soda-AQ pulp of *Moringa oleifera* and *Eucalyptus grandis* by mechanical fibrillation.

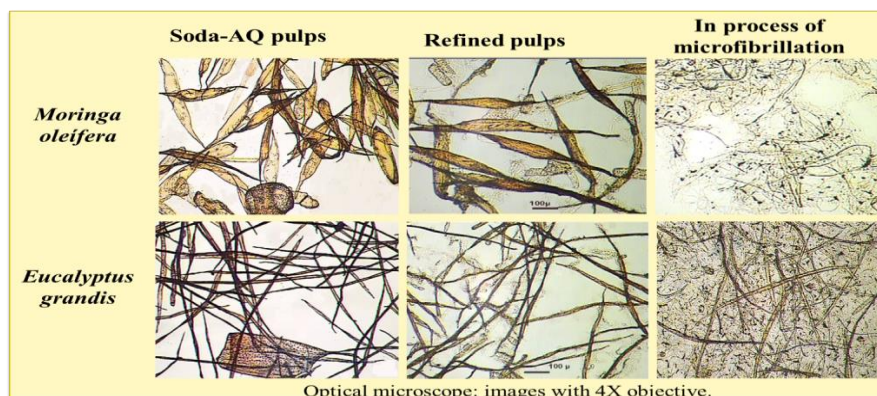
Julieta B. Benitez<sup>1\*</sup>, Maria E. Vallejos<sup>2</sup>, Maria Cristina Area<sup>3</sup>, Fernando E. Felissia<sup>4</sup>

<sup>1-4</sup> Programa de Celulosa y Papel (PROCyP), Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), Universidad Nacional de Misiones - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (UNaM – CONICET), Posadas, Misiones, Argentina.

\*E-mail: julietabeatriz.benitez @yahoo.com.ar

### ABSTRACT

Pulp and paper industry has a huge potential to adapt its processes for the production of micro and nano materials from cellulose. The microfibrillated lignocellulose (MFLC) has aroused great interest because of its potential to modify barrier properties and strength of various materials in a wide range of industrial applications. *Moringa oleifera* is known commercially because of the nutritional value of its seeds, leaves, stems, and flowers for human and animal consumption and medicinal properties. It is a fast growing species which adapts to a wide range of soils. It is currently cultivated in Paraguay, Brazil, and Bolivia because of the great interest in their products. *Moringa* is a lignocellulosic resource from which high-value products can be obtained by applying processes based on the concept of forest biorefinery. The aim of this work was to obtain MFLC from a soda-AQ pulp of *Moringa oleifera* (MO), comparing its behavior with that of a conventional soda-AQ pulp of *Eucalyptus grandis* (EG). Soda-AQ delignification was carried out using 20% NaOH, 0.1% AQ (% dry weight) at a temperature of 170°C, and liquid/solid ratio of 5.5:1. Time was varied to achieve the same Kappa number. Both pulps were subjected to two stages of mechanical fibrillation. The first stage consisted of refining up to 70°SR in a PFI laboratory refiner. Subsequently, the refined pulps were microfibrillated on a high shear stress mill (Mika brand) at 35,000 rpm. Samples were extracted at different times for 1 hour to observe the evolution of changes in the fibers in an image analyzer incorporated into the optical microscope. Both soda-AQ pulps averaged 18 Kappa but MO needed twice as long as EG (45 y 90 min, respectively). However, to obtain 70°SR Shopper, MO required half of revolutions than EG in the PFI refiner (2000 and 4000 rpm, respectively). The images obtained along microfibrillation in the Mika mill show a more rapid development of microfibrillation for MO. *Moringa oleifera* appears as an interesting option for the production of MFLC for small and medium-sized enterprises (SME) in combination with silvopastoral ventures. The MFLC obtained could be used as additive in the manufacture of linerboard or in higher added value cellulosic products



# MICROFIBRILLATED LIGNOCELLULOSE (MFLC) FROM SODA-AQ PULP OF MORINGA OLEIFERA AND EUCALYPTUS GRANDIS BY MECHANICAL FIBRILLATION

Julieta B. Benitez<sup>\*1</sup>, Maria E. Vallejos<sup>1</sup>, Maria C. Area<sup>1</sup>, Fernando E. Felissia<sup>1</sup>  
 1 Programa de Celulosa y Papel - Instituto de Materiales de Misiones (CONICET-UNaM).  
 Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales, Posadas, Misiones, Argentina  
 \*julietabeatriz.benitez@yahoo.com.ar

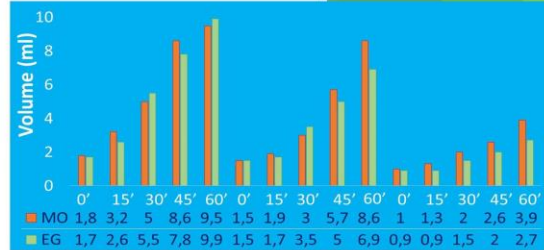


## Introduction

*Moringa oleifera* is known because of the nutritional value of its seeds, leaves, stems, and flowers for human and animal consumption and medicinal properties. It is a fast growing species which adapts to a wide range of soils. It is currently cultivated in Paraguay, Brazil, and Bolivia because of the great interest in their products. Moringa is a lignocellulosic resource from which high-value products can be obtained by applying processes based on the concept of forest biorefinery. Microfibrillated lignocellulose (MFLC) has aroused great interest because of its potential to modify barrier properties and strength of various materials in a wide range of industrial applications.



A centrifugation technique was developed to follow microfibrillation evolution when using a high shear stress mill



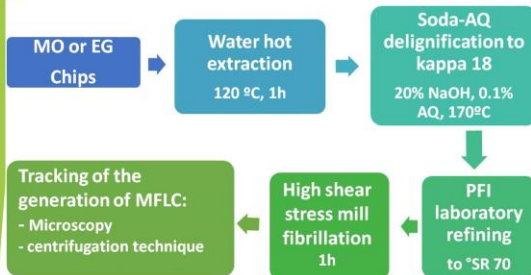
Centrifugation measures the sedimentation capacity of pulp, indicating the amount of colloidal microfibrillated material.

## Objective

The aim of this work was to obtain MFLC from a soda-AQ pulp of *Moringa oleifera* (MO), comparing its behavior with that of a *Eucalyptus grandis* (EG) conventional soda-AQ pulp.

## Methods

The scheme shows the process to obtain soda-AQ pulps and microfibrillated nanocellulose from those pulps.

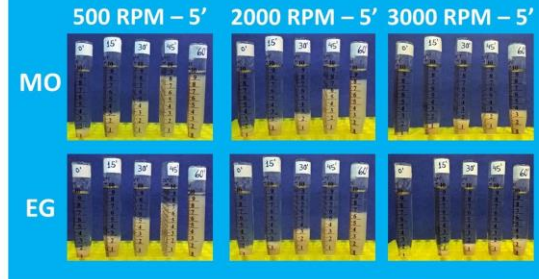
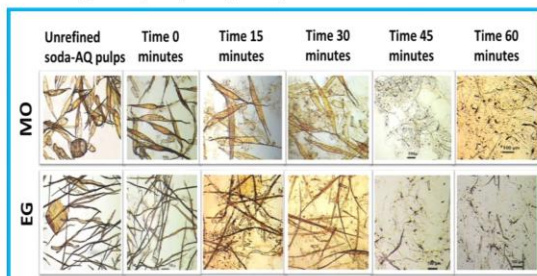


**Microscopy:** Samples were extracted at different times to observe the evolution of fiber changes.

**Centrifugation technique:** the method developed for tracking the generation of MFLC, extract sample consisted of 1% consistency on centrifuga tubes which was centrifuged at different speeds for 5 minutes

## Results

Sequence of microphotographs taken by an optical microscope with image analyzer (4x objective).



The table shows the cooking time to kappa 18 and the specific energy consumed in PFI refining to SR 70 (rpm between brackets) and in the high shear mill.

Sample	Soda-AQ cooking time (min) to Kappa = 18	Energy consumption PFI to SR 70 kWh/t (rpm)	Energy consumption High shear mill kWh/t
MO	90	400 (2000)	3000
EG	45	870 (4000)	3000

## Conclusion

Even if *Moringa oleifera* showed to be more difficult to be pulped to kappa 18 than *Eucalyptus grandis*, mechanical fibrillation of pulps is much easier and pulps are microfibrillated with less energy.

The centrifugation technique showed to be an easy way to follow microfibrillation evolution.

This MFLC could be used as additive in the manufacture of linerboard. **Provisional data:** A bleached eucalyptus commercial pulp was microfibrillated by a treatment including 10000 rpm PFI and 1 h of the high shear stress mill, was used as additive in laboratory sheets, replacing a 5% by weight of the sheet with this material. Obtained results indicate two or three folds increased porosity, burst index, tensile and tear strength when compared with sheets without the additive.

## References

J. B. Benitez, M. C. Area, M. E. Vallejos and F. E. Felissia "Chemical and morphological characterization of *Moringa oleifera* for its use in biorefineries. 1 papermaking aptitude". CIADICYP 2014, Medellin, Colombia.



**Application of MFLC from *Moringa oleifera* and *Eucalyptus grandis* in a brown kraft pine stock for linerboard**

Julieta B. Benitez<sup>1\*</sup>, Maria E. Vallejos<sup>2</sup>, Maria Cristina Area<sup>3</sup>, Fernando E. Felissia<sup>4</sup>

<sup>1,4</sup>: Programa de Celulosa y Papel - Instituto de Materiales de Misiones (CONICET-UNaM). Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales, Posadas, Misiones, Argentina

\*Corresponding author: julietabeatriz.benitez@yahoo.com.ar

**Abstract**

A strategy for a sustainable economic growth is the gradual transition from conventional economy areas to others based on the use of renewable and sustainable biomass feedstock for the production of bioenergy, biofuels and bioproducts. *Moringa oleifera*, currently cultivated in Paraguay, Brazil and Bolivia, is commercially known by the nutritional value of its seeds, leaves, stems, and flowers, for human and animal consumption. It is a fast growth tree that adapts to a wide range of soils, generating great interest in its cultivation. *Eucalyptus grandis* (EG) is, instead, an installed forest resource widely grown in South America. Microfibrillated cellulose (MFC) has aroused great interest as a biomaterial, as it has a wide range of potential applications in various industries. When fibers are processed with a significant amount of lignin, the product is called microfibrillated lignocellulose (MFLC). MFLC production by mechanical fibrillation requires intensive treatment of the fibers, so chemical or enzymatic treatments can be applied before mechanical fibrillation to reduce energy consumption. A bleached eucalyptus commercial pulp was microfibrillated by a treatment including 10000 revolutions in a PFI mill and 2 h in a high shear stress mill. This MFC was used as dry strength additive in laboratory sheets of the same eucalyptus bleached pulp, replacing 5% by weight of the sheet with this material. Obtained results indicate a two or three fold increase in air flow resistance, burst index, tensile and tear strength when compared with sheets without the additive. However, a high percentage of MFLC was lost in the white water in the formation of sheets. The aim of this study was to apply different percentages of MFLC together with a synthetic polymer as retention aid, on a brown kraft pulp of pine (kappa number 88) used to linerboard manufacture (base pulp). MFLC was obtained from *Eucalyptus grandis* (EG) and *Moringa oleifera* (MO) soda - AQ pulps, treated by two stages of mechanical fibrillation. EG (kappa number 17) and MO (kappa number 19.5) pulps were refined in a laboratory refiner (PFI) to Shopper 70, and the refined pulps were microfibrillated on a high shear stress mill (Mika brand) at 35,000 rpm for 1 h [1]. Laboratory sheets were prepared adding 2.5, 5.0, and 7.5% of MFLC and 0.1%, of the polymer to the base pulp. This could show that the application of MFLC, which causes an important increase of strength in short-fiber sheets, has a mild contribution on the strength long-fiber sheets, already high. *Moringa oleifera* proved to be an interesting raw material for the production of MFLC at PYME level, suitable for silvopastoral projects.

**Keywords:** *Moringa oleifera*, *Eucalyptus grandis*, Soda-AQ pulps, MFLC, mechanical fibrillation

# APPLICATION OF MFLC FROM *Moringa Oleifera* AND *Eucalyptus Grandis* IN A BROWN KRAFT PINE STOCK FOR LINERBOARD

Julieta B. Benitez\*<sup>1</sup>, Maria E. Vallejos<sup>1</sup>, Maria C. Area<sup>1</sup>, Fernando E. Felissia<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Programa de Celulosa y Papel - Instituto de Materiales de Misiones (CONICET-UNAM).

Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales, Posadas, Misiones, Argentina

\*julietabeatriz.benitez@yahoo.com.ar



WORKSHOP ON INSIGHTS AND STRATEGIES TOWARDS A BIO-BASED ECONOMY  
22-25 NOV, URUGUAY



## Introduction

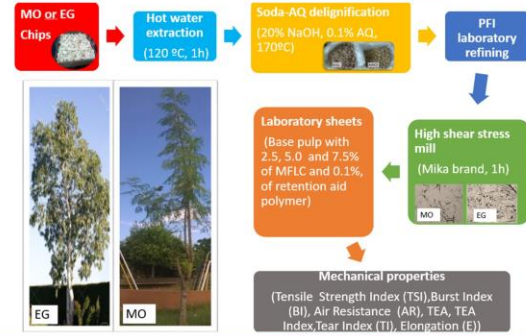
- Moringa oleifera (MO)**, currently cultivated in Paraguay, Brazil, and Bolivia, is commercially known by the nutritional value of its seeds, leaves, stems, and flowers, for human and animal consumption. It is a fast growing tree that adapts to a wide range of soils, generating great interest in its cultivation.
  - Eucalyptus grandis (EG)** is an installed forest resource widely grown in South America.
  - Microfibrillated lignocellulose (MFLC)** is microfibrillated cellulose with a significant amount of lignin.
  - MFLC production by mechanical fibrillation requires intensive treatment of the fibers, so chemical or enzymatic treatments can be applied before mechanical fibrillation to reduce energy consumption.
- Preliminary work:** A short-fiber pulp was microfibrillated by a treatment including 10000 revolutions in a PFI mill and 2 h in a high shear stress mill. This MFC was used as dry strength additive in laboratory sheets of the same eucalyptus bleached pulp. Obtained results indicate a two or three fold increase in air flow resistance, burst index, tensile, and tear strength when compared with sheets without the additive (Benitez et al. 2016).

## Objective

The aim of this study was to apply different percentages of MFLC together with a synthetic polymer as retention aid, on a brown kraft pulp of pine (kappa number 88) used to linerboard manufacture (base pulp (BPLF)).

## Methods

The scheme shows the process to obtain soda-AQ pulps, microfibrillated lignocellulose, and laboratory sheets from those pulps.



## Results

Figures show mechanical properties of laboratory short-fiber and long-fiber sheets

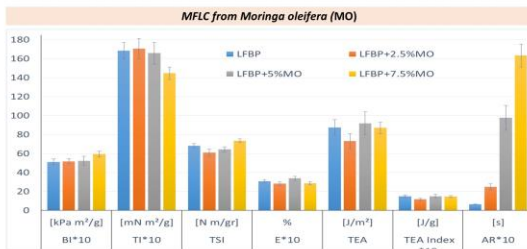


Figure 1. Properties of the Long-Fiber Base Pulp (BPLF) with 0, 2.5, 5.0, and 7.5% of microfibrillated lignocellulose from *Moringa oleifera*.

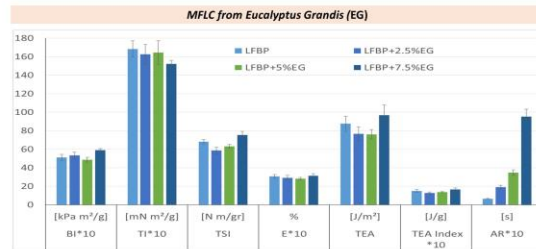


Figure 2. Properties of the Long-Fiber Base Pulp (BPLF) with 0, 2.5, 5.0 and 7.5% of microfibrillated lignocellulose from *Eucalyptus grandis*.

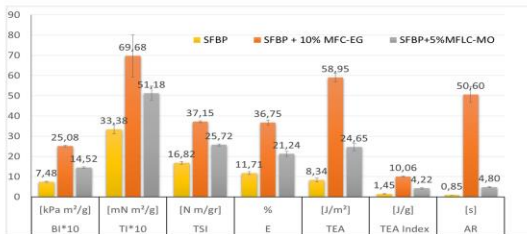


Figure 3. Properties of the Short-Fiber Base Pulp (BPSF) with 0 and 10% of microfibrillated cellulose of *Eucalyptus grandis* and 0 and 5% microfibrillated lignocellulose from *Moringa oleifera*

- Figures 1 and 2 show that the greatest change in BPLF properties occurs with the addition of 7.5% of MO MFLC and EG MFLC. The largest increase occurred in AR.
- TI decreases slightly with the addition of MO MFLC and EG MFLC. This property is directly related to fiber length.
- BI does not present significant changes with the addition of MFLC.
- TSI increases when increasing the amount of MFLC.
- Figure 3 shows increases of 100 to 600% in BPSF properties when MFC-EG is added, whereas increases of 50 to 200% are produced by MFLC-MO addition
- Benefits in BPLF properties are observed with the addition of 7.5% MFLC.
- In contrast, the change in BPSF properties is noticeable with the addition of 5% MFLC-MO.

## Conclusions

- The application of MFLC causes an important increase of strength in the Short-Fiber Base Pulp, whereas it produces a mild contribution on the strength of Long-Fiber Base Pulp, which is intrinsically high.
- The high increase evidenced in Air Resistance is indicative of the good retention of MFLC.
- Moringa oleifera* is a forest resource suitable for silvopasture projects, which proved to be an interesting raw material for the MFLC production. In this scenario, MFLC could be produced at PYME scale.

## References

Benitez, J.B., Vallejos, M.E., Area, M.C., Felissia, F.E., Microfibrillated lignocellulose (MFLC) from soda-AQ pulp of *Moringa oleifera* and *Eucalyptus grandis* by mechanical fibrillation. CIADICYP 2016, Helsinki, Finland, 5-8 September 2016

Anexo V

RECyT

Año 20 / N° 30 / 2018 / 48–55

## **Caracterización química y morfología de la madera de *Moringa oleifera* como materia prima potencial para biorrefinerías**

### **Chemical characterization and morphology of *Moringa oleifera*'s wood as potential raw material for biorefineries**

Julieta B. Benitez<sup>1,\*</sup>, María E. Vallejos<sup>1</sup>, María C. Area<sup>1</sup>, Fernando E. Felissia<sup>1</sup>

1- Programa de Celulosa y Papel - Instituto de Materiales de Misiones (CONICET-UNaM), Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales, Félix de Azara 1552 (3300). Posadas, Misiones, Argentina.

\* E-mail: [xulibel@yahoo.com.ar](mailto:xulibel@yahoo.com.ar)

### **Resumen**

La creciente demanda de biomasa forestal ha motivado el cultivo de plantaciones forestales de corta rotación en países desarrollados y en desarrollo. La *Moringa oleifera* es una especie de rápido crecimiento que se adapta a un amplio rango de suelos. La incorporación de esta especie como cultivo forestal en los sistemas silvo-pastoriles permitiría el uso de las semillas y hojas como forraje y productos medicinales/alimentos de bajo costo, obteniendo una mejor rentabilidad de los productores y mayor sustentabilidad de la actividad. El objetivo de este trabajo es conocer la composición química y la estructura morfológica de la madera de *Moringa oleifera* de dos edades diferentes (3 años y 8 años) para analizar su potencial uso como materia prima fibrosa de biorrefinerías.

**Palabras clave:** Composición química; Análisis microscópico; Relaciones biométricas; Biorrefinería.

### **Abstract**

The growing demand for forest biomass has motivated the culture of forest plantations of short rotation in developed and in developing countries. *Moringa oleifera* is a fast-growing species that is to a wide range of soils. The incorporation of this species as forest cultures in silvopastoral systems would allow the use of seeds and leaves as forage and as low-cost medicinal products and foods, improving the profitability of producers and the greater sustainability of the activity. The aim of this study is to know the chemical composition and morphological structure of the wood of *Moringa oleifera* of two different ages (3 years-old and 8 years-old) to analyze its potential as raw material for biorefineries.

**Keywords:** Chemical composition; Microscopic analysis; Biometric Relationships; Biorefineries.

## **PROYECTOS DONDE SE DESARROLLO LA PRESENTE TESIS DOCTORAL**

**Título del proyecto:** ValBio-3D-Valorization of residual biomass for advanced 3D materials.

**Entidad Financiadora:** Secretaría de Gobierno de Ciencia, Tecnología e innovación productiva (SGCTIP), Ministerio de Educación, Cultura y Tecnología.

**Investigador responsable:** Dra. María Cristina Area

**Monto subsidio:** 25.000 euros

**Fecha de vigencia:** 2017-2019

**Título del proyecto:** Tecnologías de fraccionamiento y separación-purificación de subproductos en biorrefinerías de residuos agro y forestoindustriales.

**Entidad Financiadora:** Consejo Nacional de investigaciones técnicas y científicas (CONICET).

**Investigador responsable:** Dra. María Cristina Area

**Monto subsidio:** 150.000 pesos

**Fecha de vigencia:** 2016-2018

**Título del proyecto:** Biorrefinería a partir de residuos de la industrialización primaria de la madera.

**Entidad Financiadora:** Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Secretaría de Gobierno de tecnología e innovación productiva (SGCTIP), Ministerio de educación, cultura, ciencia y tecnología.

**Investigador responsable:** Dra. María Cristina Area

**Monto subsidio:** 180.000 pesos

**Fecha de vigencia:** 2013-2016

**Título del proyecto:** Biorrefinería a partir de residuos de la industrialización primaria de la madera.

**Entidad Financiadora:** Consejo Nacional de investigaciones técnicas y científicas (CONICET).

**Investigador responsable:** Dra. María Cristina Area

**Monto subsidio:** 90.000 pesos

**Fecha de vigencia:** 2013-2015