

---

# *Caracterización y aplicación de lignina de Paulownia obtenida mediante un proceso de autohidrólisis y deslignificación NaOH/antraquinona*

López, F.<sup>1</sup>, Zamudio, M.A.M.<sup>1</sup>, De Alva, H.E.<sup>2</sup>, Pérez, A.<sup>1</sup>, García, J.C.<sup>1</sup>, Gracia-Morales, M., Martín-Alfonso, J.E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chemical Engineering Department, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Avda. 3 de marzo s/n. 21071 Huelva, Spain. <sup>2</sup>Master studies and Research Section. Technological Institute of Ciudad Madero. J. Rosas y J. Ureta s/n. Col. Los Mangos. 89440. Ciudad Madero, Tamaulipas (Mexico)

---

*Characterization and application of lignin from a Paulownia autohydrolysis and NaOH/anthraquinone pulping process*

*Caracterització i aplicació de lignina de Paulownia obtinguda mitjançant un procés d'autohidrólisis i deslignificació NaOH / antraquinona*

*Recibido: 11 de febrero de 2011; revisado: 5 de julio de 2011; aceptado: 29 de julio de 2011*

## RESUMEN

Tradicionalmente la lignina se aprovecha energéticamente pero cada vez más se buscan nuevas aplicaciones como la fabricación de composites con propiedades físico-mecánicas iguales o superiores al polímero original. En este trabajo, se caracterizan diferentes tipos de lignina obtenidas por deslignificación alcalina del clon trihíbrido de Paulownia fortunei x tomentosa x elongata y separadas por evaporación o en medio ácido y se utilizan para la obtención de composites con ácido poliláctico.

La utilización de un proceso de autohidrólisis previo a la deslignificación alcalina ha proporcionado una fase líquida residual (licor negro) con una mayor cantidad de lignina extraída (11.9% más que sin autohidrólisis previa) y un mayor poder calorífico (14822 kJ/kg) que si no se hubiese utilizado dicha etapa de autohidrólisis. El análisis termogravimétrico muestra una importante influencia del proceso de autohidrólisis previo en la consecución de unas fracciones residuales del proceso de deslignificación mucho más puras en lignina, desprovistas de productos de degradación de los polisacáridos y de otros constituyentes de la materia prima.

El análisis dinámico mecánico de composites con cantidades de lignina entre el 12.5% y el 30% muestra un aumento del módulo elástico o de almacenamiento ( $E'$ ) y de la estabilidad térmica del material que llegan a ser asimilables a las propiedades de resistencia mecánica del plástico puro de ácido poliláctico, con un 30% en peso de lignina en la formulación del composite.

**Palabras clave:** Lignina, composites, ácido poliláctico, autohidrólisis, biomasa

## SUMMARY

Traditionally, Lignin is takes energy but increasingly searching for new applications as making composites with physical and mechanical properties equal or exceed the original polymer. In this paper, we characterize different types of lignin obtained by alkaline delignification trihíbrido clone Paulownia fortunei x tomentosa x elongata and separated by evaporation or in acid and are used for the production of polylactic acid composites.

Using an autohydrolysis process prior to alkaline delignification has provided a residual liquid phase (black liquor) with a greater amount of lignin extracted (11.9% more than without autohydrolysis required) and a higher calorific value (14,822 kJ / kg) if he had not used that autohydrolysis stage. Thermogravimetric analysis shows a significant influence of prior autohydrolysis process in achieving a residual fractions delignification process much more pure lignin, devoid of degradation products of polysaccharides and other constituents of the raw material.

Dynamic mechanical analysis of composites with lignin amounts between 12.5% and 30% showing an increase of elastic or storage modulus ( $E'$ ) and the thermal stability of material that become assimilated to the properties of mechanical strength pure plastic polylactic acid with 30% by weight of lignin in the formulation of the composite.

**Keywords:** Lignin, composites, polylactic acid, autohydrolysis, biomass

---

\*Corresponding author: aperez.munoz@diq.uhu.es;  
Tel.: +34.959.219.999; FAX: +34.959.219.983

## RESUM

Tradicionalment la lignina s'aprofita energèticament però cada vegada més es busquen noves aplicacions com la fabricació de compòsits amb propietats físico-mecàniques iguals o superiors al polímer original. En aquest treball, es caracteritzen diferents tipus de lignina obtingudes per deslignificació alcalina del clon trihíbrid de *Paulownia fortunei* x *tomentosa* x *elongata* i separades per evaporació o en medi àcid i s'utilitzen per a l'obtenció de compòsits amb àcid polilàctic.

La utilització d'un procés de autohidròlisis previ a la deslignificació alcalina ha proporcionat una fase líquida residual (licor negre) amb més quantitat de lignina extreta (11.9% més que sense autohidròlisis prèvia) i més poder calorífic (14.822 kJ / kg) que si no s'hagués utilitzat aquesta etapa de autohidròlisis. L'anàlisi termogravimètrica mostra una influència important del procés de autohidròlisis previ, en l'assoliment d'unes fraccions residuals del procés de deslignificació molt més pures en lignina i desproveïdes de productes de degradació dels polisacàrids i d'altres constituents de la matèria primera.

L'anàlisi dinàmic mecànic de compòsits amb una quantitat de lignina entre el 12.5% i el 30% mostra un augment del mòdul elàstic o d'emmagatzematge (E') i de l'estabilitat tèrmica del material que arriben a ser assimilables a les propietats de resistència mecànica del plàstic pur d'àcid polilàctic, amb un 30% en pes de lignina en la formulació del compòsits.

**Paraules clau:** Lignina, compòsits, àcid polilàctic, autohidròlisis, biomassa

## INTRODUCCIÓ

La lignina es, després de la cel·losa i la hemicel·losa, uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza. Está presente, fundamentalmente, en la pared celular. Es un heteropolímero amorfo constituido por tres unidades diferentes de fenilpropano (alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico) que se entrelazan entre sí mediante diferentes tipos de enlaces [1]. La principal función de la lignina en el vegetal es proporcionar soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra agentes microbianos y estrés oxidativo. Se trata de un heteropolímero amorfo, insoluble en agua y ópticamente inactivo. Todo ello hace de la lignina un polímero muy resistente a la degradación [2].

De entre las posibilidades de deslignificación, podemos encontrar las ligninas obtenidas en procesos a la sosa que son significativamente diferentes a las obtenidas en los procesos que utilizan azufre (kraft,). Estas ligninas, obtenidas en los procesos kraft, presentan bajos pesos moleculares (700 Da), son insolubles en agua y tienen bajos niveles de contaminantes en azúcares y cenizas. Las ligninas obtenidas en los procesos al sulfito (lignosulfonatos) presentan pesos moleculares que oscilan entre 4.000-150.000 Da, son solubles en agua y van acompañados de diversos productos de degradación (azúcares) [3]. Entre las ligninas disponibles en el mercado, las ligninas a la sosa, son únicas en el sentido de que son libres de azufre, lo que les proporciona ventajas sobre las ligninas kraft en aplicaciones en las que la estabilidad térmica es un requisito y la volatilidad de las emisiones sulfurosas indeseables [4,5]. Los ácidos carboxílicos de lignina a la sosa tienen la funcionalidad de un dispersante de tipo policarboxilato.

El uso más extendido de la lignina es su aprovechamiento energético, pero cada vez más se tiende a la obtención de otros productos de mayor valor añadido. Estos usos alternativos apenas representa entre el 1 y el 2% de las aplicaciones como paneles, dispersantes, carbón activo, adhesivos, tableros, surfactantes, usos veterinarios (anti-diarréicos y curas de la colibacilosis), usos médicos (cáncer de colon, enfermedades gástricas, enfermedades de la piel y antibióticos) [6].

La lignina residual después de procesos de hidrólisis ácida o autohidrólisis puede utilizarse como materia prima para la producción de fenol, benceno, tolueno, xileno y otros compuestos aromáticos mediante procesos de hidrocraqueo o relacionados. Es importante la valorización de esta fracción para hacer rentable la explotación de la biomasa lignocelulósica y de ahí que la mayoría de los autores, postulen esquemas de "biorrefinería" o de hidrólisis de la biomasa en dos etapas [7,8].

Por otro lado, se plantea la utilización de un proceso de autohidrólisis previo a la deslignificación del material lignocelulósico, que está libre de cargas químicas y es un proceso medioambientalmente respetuoso [9-11]. Está demostrado que la autohidrólisis acelera la deslignificación de los procesos alcalinos posteriores [9-12], aunque solo en un determinado rango de condiciones de operación. Si se utilizan tratamientos severos de autohidrólisis decrece la solubilidad posterior de la lignina probablemente por reacciones de repolimerización y formación de nuevos enlaces [13-14].

En este marco general un proceso de fraccionamiento en dos etapas puede considerarse como la mejor opción. Un primer paso de hidrólisis en condiciones poco rigurosas y un segundo paso de deslignificación de la fase sólida postautohidrólisis [9].

En este trabajo se han obtenido y caracterizado diferentes tipos de lignina obtenidas por autohidrólisis y/o deslignificación alcalina del clon trihíbrido de *Paulownia fortunei* x *tomentosa* x *elongata* y separadas por evaporación o en medio ácido y evaluado su uso potencial para la fabricación de composites con ácido poliláctico.

## METODOLOGÍA

### Obtención y caracterización de la lignina

Se ha utilizado un clon trihíbrido de *Paulownia Elongata* x *Fortunei* x *Tomentosa* procedente de una plantación de 3 años en Extremadura (suroeste de España) y suministrado por la empresa Vicedex Europa. La madera se astilló y se seleccionó un tamaño de astilla de menos de 5 mm de grosor para el que no se habían observado limitaciones difusionales en estudios preliminares. Las muestras se secaron al aire, se homogeneizaron en un único lote y almacenaron en lugar seco. Los contenidos en lignina de la materia prima y de lignina soluble de la materia prima y de las pastas celulósicas obtenidas tras el proceso de deslignificación se determinaron de acuerdo a las normas Tappi 222 om-06 y Tappi 250 Wd-96, respectivamente.

El proceso de deslignificación utilizado fue un proceso alcalino NaOH/antraquinona que operó bajo las siguientes condiciones: concentración de NaOH: 20% sobre materia seca; tiempo de operación: 120 min; temperatura de operación: 171 °C; relación sólido/líquido: 1/12 y concentración de antraquinona: 0.1%. Fue llevado a cabo en un reactor MK-SYSTEMS con recirculación de lejías, 10 L de

capacidad y una presión de consigna de 15 kg/cm<sup>2</sup>. El reactor consta de un circuito de recirculación de lejías con refrigeración externa de las mismas y una manta eléctrica externa de calefacción. Tras la cocción, la lejía negra enriquecida en lignina fue separada por filtración.

El proceso de autohidrólisis previo se llevo a cabo en régimen isoterma a una temperatura de 187 °C durante 15 min. Fue llevado a cabo en un reactor Parr de alta presión de 2L de capacidad con calefacción externa y control interno de temperatura mediante serpentín y electroválvulas para la apertura/cierre del agua de refrigeración [15].

La separación de la lignina de la lejía negra se abordó mediante dos metodologías:

pH = 6 Se adiciona ácido sulfúrico al 0.5% hasta llegar a un pH = 6 para obtener un precipitado de lignina que posteriormente se seca en estufa a 60 °C.

pH = 10 La lignina se obtiene directamente de la lejía negra del proceso de deslignificación mediante secado en estufa a 40 °C. Cabe esperar una lignina contaminada con impurezas de azúcares, ácidos urónicos, resinas, fomas, aceites, etc., pero con la ventaja de no haber tenido que utilizar ácido sulfúrico [16-17].

El poder calorífico de la lignina y otros materiales fue determinado de acuerdo a la norma CEN/TS 14918:2005 para biocombustibles sólidos en un calorímetro Isoperibólico automático Parr 6300. El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en un analizador TA Instrument Q50, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min, en el rango de 50 °C a 600 °C y con un flujo de nitrógeno de 100 ml/ min. [18].

#### **Obtención y caracterización composites de ácido poliláctico-lignina**

Se obtuvieron composites, por casting, de ácido poliláctico, que actúa como matriz, y lignina, que actúa como refuerzo del polímero. Se utilizó diclorometano como diluyente. La reacción se realizó disolviendo 3.5 g de ácido poliláctico en 40 ml de dicloro metano, calentándolo a una temperatura de 40°C y cuando el ácido poliláctico se ha disuelto totalmente se adicionan 0.5, 1.0 ó 1.5 gramos de lignina Klason. Se mezcla perfectamente y se retira del calentamiento, vaciándose a una caja de petri, se deja enfriar y se solidifica a temperatura ambiente. Se obtienen así probetas de composite PLA-lignina de 12.5, 22.2 y 30.0% de lignina [19].

El análisis dinámico mecánico de las probetas se llevo a cabo en el equipo 2980 TA Instruments utilizando una mordaza del tipo tensión de película, en un rango de temperatura de 25 °C a 150 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, a 1 Hz.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

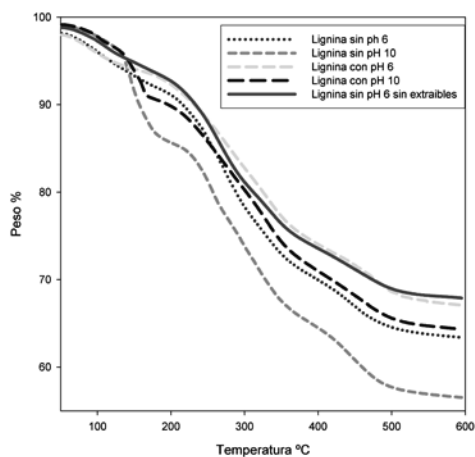
#### **Comparación de la lignina residual tras deslignificación alcalina sin y con autohidrólisis previa**

El proceso de deslignificación alcalina llevado a cabo con o sin una autohidrólisis previa ha marcado una diferencia importante cuantitativa en el contenido en lignina en la fase líquida (licor residual). Tras el proceso de deslignificación alcalina convencional (D), el contenido en lignina Klason en la pasta ha sido de un 9.17% (0.03) y tras el proceso de deslignificación alcalina con autohidrólisis previa (A+D), de un 7.20% (0.20). En la materia prima, el contenido en lignina fue de un 23.76% (0.85). Ello implicaría

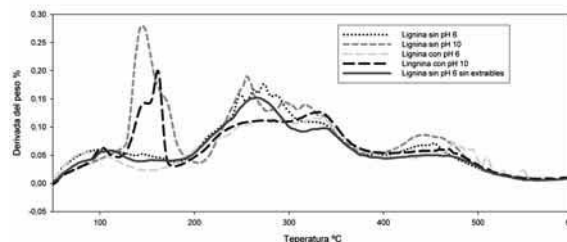
un contenido de lignina Klason un 11.9% mayor en la fase líquida residual del proceso A+D. El contenido en lignina soluble ha sido mayor en el caso del proceso D, 0.015% (0.002) que tras un proceso de autohidrólisis, (A+D) 0.0005 (0.00002), pero en ambos casos esta fracción apenas puede considerarse significativa para ser utilizada en alguna aplicación industrial. Podría indicarse esta circunstancia de una mejor deslignificación del proceso A+D como una primera ventaja del mismo respecto al proceso D en cuanto a la obtención de una lignina menos contaminada con restos de polisacáridos y más homogénea.

El poder calorífico superior a volumen constante en base seca de la lignina residual ha sido sustancialmente inferior al de la materia prima (20335 kJ/kg). Para el caso de la lignina obtenida mediante el proceso A+D y secado a 40°C y a pH 10 este valor fue de 14822 kJ/kg. Para el proceso D y secado a 40°C y a pH 10, el poder calorífico fue de 13273 kJ/kg. Pese a que el mayor poder calorífico de la materia prima indica el mayor valor energético de la fracción de polisacáridos que el de la fracción polifenólica, los resultados obtenidos del poder calorífico de la lignina residual tras un proceso de deslignificación alcalina con y sin autohidrólisis cabe interpretarlos como que la lignina posee un mayor poder calorífico que la fracción de hemicelulosas mayoritariamente extraídas en la fase líquida postautohidrólisis y que los productos derivados de la celulosa presentes en la fase líquida de la deslignificación, son productos degradados que han perdido buena parte de la energía contenida en el polímero celulósico original. Todo ello confiere a la fracción de lignina obtenida en el proceso A+D una segunda ventaja o valor añadido respecto a la obtenida en el proceso D, en cuanto a una mayor capacidad de obtención de energía si se destinase esta fracción a una combustión convencional. Estos valores del poder calorífico son inferiores a los de biocombustibles sólidos como los de maderas duras o blandas (entre 18200 y 20500 kJ/kg aproximadamente [20-21]), pero asimilables a los de algunos materiales residuales como la paja de cebada (15700 kJ/kg [18,22]) o incluso superiores al poder calorífico de algunos materiales, determinados en este trabajo, como residuos de árboles frutales (12884 kJ/kg), residuos de jardinería (13724 kJ/kg), residuos de fruta (13421 kJ/kg), residuos agrícolas (13421 kJ/kg) o lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas (11790 kJ/kg). En la figura 1 se muestra el análisis de degradación térmica de la lignina (análisis termogravimétrico -TGA-) obtenida por ambos procesos A+D y D y separada en las diferentes condiciones de pH indicadas en el apartado metodológico. Adicionalmente, se ha realizado un proceso de separación de la lignina a pH 6 a tras un proceso de deslignificación convencional (D) con una extracción de sustancias volátiles previa al análisis termogravimétrico. Puesto que la fracción de lignina que se está evaluando, tras ambos procesos, no puede considerarse pura, habrá que considerar el análisis bajo la óptica de la presencia de compuestos adicionales como derivados de hemicelulosas, resinas, ceras, grasas, clorofila, aceites, gomas, etc. Se observa una primera zona bien definida, entre 50 y 100 °C, con una bajada, porcentual en peso, regular, de entre un 3 y un 5%, que se corresponde con una pendiente positiva continua en la gráfica derivada y que correspondería a la pérdida de humedad del material. Entre 100 y 200 °C aparecen 2 grandes picos tanto para el proceso A+D como el D de la lignina obtenida mediante el proceso de evaporación a 40 °C y pH 10. La diferencia entre estas

dos curvas y las correspondientes a las de la lignina separada a pH 6 tanto para el proceso A+D como el D, indica una importante presencia del conjunto de impurezas o compuestos no polifenólicos indicados. El tratamiento con ácido a pH 6 proporciona pues una separación y purificación importante de la fracción de lignina obtenida por ambos procesos. Además la importante diferencia entre los picos obtenidos en esta región para ambos tipos de lignina (secada a 40 °C y pH 10) indica un importante efecto en cuanto a la pureza de la lignina obtenida mediante el proceso A+D respecto a al proceso D. La mayor área del pico en este caso, hay que achacarla a la presencia de compuestos presentes en la materia prima más lábiles a la temperatura y que han sido eliminados de manera relevante en la etapa de autohidrólisis. En una tercera zona entre 200 y 350 °C aproximadamente, se observa una diferenciación clara entre los procesos D y A+D, mucho más acusada que la diferenciación debida a los procesos de separación de la lignina utilizando o no el medio ácido para su separación. La mayor estabilidad de las curvas derivadas del peso para las ligninas separadas del proceso A+D es indicativa, de nuevo, de la mayor pureza de la fracción residual de lignina obtenida mediante este proceso. Entre 350 °C y 600 °C ocurre la descomposición térmica de la lignina. Las curvas derivadas del peso son similares para ambos procesos de deslignificación alcalina y separación de la lignina, pero se observan diferencias significativas en la evolución del peso remanente con el incremento de la temperatura. Los valores del contenido en compuestos residuales más bajos a 500 °C corresponden a la lignina obtenida mediante el proceso D y separadas a 40 °C y pH 10, y a pH 6. Un 58% y 65% del material respectivamente frente al 66% y 68% que se obtienen mediante ambos procesos de separación para lignina obtenida mediante el proceso A+D. Dichas diferencias deben achacarse a la presencia de compuestos adicionales a la lignina como corroboran los resultados de la experiencia de separación de la lignina a pH 6 del proceso D tras extracción de sustancias volátiles que presenta un porcentaje de residuos del 73% a 500 °C. El análisis termogravimétrico de las ligninas obtenidas es similar a otros descritos en la bibliografía para otros tipos de ligninas obtenidas de residuos agrícolas, con la salvedad de la lignina sin pH 10 que tiene un perfil en la curva distinto [23].



**Fig. 1** Análisis termogravimétrico de la lignina obtenida por deslignificación alcalina con y sin autohidrólisis previa de *Paulownia fortunei x tomentosa x elongata*

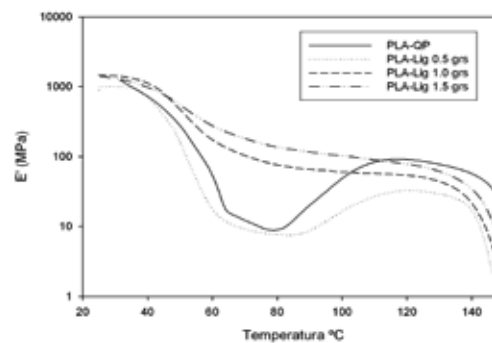


**Fig. 2** Análisis termogravimétrico (derivada del peso) de la lignina obtenida por deslignificación alcalina con y sin autohidrólisis previa de *Paulownia fortunei x tormentosa x elongata*

### Valoración de composites de ácido poliláctico adicionados de lignina obtenida tras etapas de autohidrólisis y deslignificación alcalina

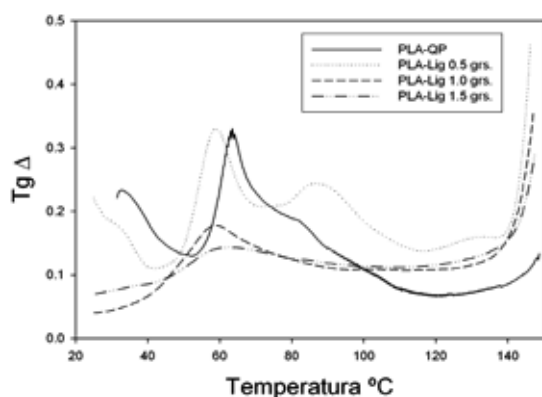
En base a los resultados anteriores, se procedió a la adición de diferentes cantidades de lignina procedente de procesos A+D y separada por evaporación a 40°C, pH 10; como refuerzo de un polímero con matriz de ácido poliláctico. De igual forma a la indicada en el apartado metodológico se prepararon composites con un 12.5%, 22.2% y 30% de lignina. Los diferentes composites obtenidos, se han sometido a un análisis dinámico-mecánico que nos indica el comportamiento viscoelástico del material cuando es sometido a esfuerzos, la resistencia a la deformación del material cuando es aplicada una fuerza externa. Entre estas resistencias se considera, en primer lugar, el módulo elástico o de almacenamiento ( $E'$ ) que mide la capacidad que tiene el material para almacenar energía mecánica. En la figura 3 se ha representado el módulo de almacenamiento o módulo elástico para el composite obtenido con las mezclas indicadas y el plástico obtenido únicamente con ácido poliláctico.

Se observa que la adición de un 12.5% de lignina como reforzante en una matriz polimérica disminuye ligeramente el módulo elástico con respecto al ácido poliláctico puro, pero a medida que se incrementa la cantidad de lignina, también lo hace el módulo elástico y es mayor que el del ácido polimérico puro. A una temperatura de referencia de 50 °C, una mayor cantidad de lignina ha incrementado el módulo elástico, desde 280 MPa para el de ácido poliláctico puro o 170 MPa para el composite de ácido poliláctico con un 12.5 % de lignina, a 488 MPa con un 22.2% de lignina y a unos valores superiores a los 545 MPa obtenidos con un 30% de lignina.



**Figura 3.** Módulo elástico de composites con diferentes cantidades de lignina.

La representación de la tangente delta (figura 4) de los mismos composites anteriores da idea del comportamiento viscoelástico del material. Un mayor valor es indicativo de una menor característica elástica, que en este caso presentan todas las formulaciones del composite con respecto al plástico de ácido poliláctico puro. Además, pueden observarse picos correspondientes a las temperaturas de transición vítrea de los materiales. En el caso del ácido poliláctico, a 68 °C correspondiente con su valor teórico y con ligeros desplazamientos a 58 °C y 65 °C para los composites con un 22.2% y un 30% de lignina respectivamente, lo que indica algunas interacciones del polímero con la lignina. En el caso del composite con un 12.5% de lignina, la presencia de pico adicionales expresa una menor estabilidad térmica en cuanto a no mantenimiento de las propiedades del material con la temperatura. Con cantidades de lignina del 22.2% y del 30% es más elevada la estabilidad térmica del material respecto al plástico de ácido poliláctico puro [19].



**Figura 4.-Tangente delta de composites con diferentes cantidades de lignina**

## CONCLUSIONES

La utilización de un proceso de autohidrólisis previo a la deslignificación alcalina de un clon trihíbrido de *Paulownia fortunei* x *tormentosa* x *elongata* ha proporcionado una fase líquida residual (licor negro) con una mayor cantidad de lignina extraída (11.9% más que sin autohidrólisis previa) y un mayor poder calorífico (14822 kJ/kg) que si no se hubiese utilizado dicha etapa de autohidrólisis. El análisis termogravimétrico muestra una importante influencia del proceso de autohidrólisis previo en la consecución de unas fracciones residuales del proceso de deslignificación mucho más puras en lignina, desprovistas de productos de degradación de los polisacáridos y de otros constituyentes de la materia prima.

El análisis dinámico mecánico de composites con cantidades de lignina entre el 12.5% y el 30% muestra un aumento del módulo elástico o de almacenamiento ( $E'$ ) y de la estabilidad térmica del material que llegan a ser asimilables a las propiedades de resistencia mecánica del plástico puro de ácido poliláctico, con un 30% en peso de lignina en la formulación del composite.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de la CICYT-FEDER (Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología del Gobierno Español - Fondo Europeo de Desarrollo Regional), el proyecto número AGL2009-13113 y al Ministerio de España de Educación y Ciencia para la financiación adicional de los programas Ramón y Cajal, Juan de la Cierva y Formación del Profesorado Universitario.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Anvar, U., Buranov, G., Mazza, Lignin in straw of herbaceous crops, *Industrial Crops and Products* 28 237-259 (2008).
2. Fengel, D., Wegener, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. De Gruyter, Berlin. (1984).
3. Glasser, W.G., Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies. *Forest products Journal*. 31 (3), 24-29. (1981).
4. Lora, J.H., Glasser, W.G. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *J. Polym. Environ.*, 10, 39-48 (2002).
5. Jiménez, L., Angulo, V., De la Torre, M.J., Ramos, E., Caparrós, S. y Pérez, A., Simulation of the Hydrothermal Treatment Applied to the Wine Shoots, Like Previous Stage in the Cellulose Paste Production, *Afinidad*, 63 (524), 277-285 (2006).
6. Nour-Eddine El Mansouri, Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas. PhD Thesis. Universidad Rovira y Virgili, Tarragona (Spain). (2006).
7. Kucuk, M.M., Demirbas, A., Biomass conversion processes. *Energy Convers. Mgmt.*, 38, 151-165 (1997).
8. Jiménez, L.; Pérez, A.; Moral, A.; Serrano, L.; V. Angulo, Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Residues from Pulping Processes as a Method of Obtaining Sugar for the Production of Ethanol, *Afinidad*, 64 (531), 574-580 (2007).
9. Tortosa, J.F., Rubio, M., Soler, A., Autohidrólisis de tallo de maíz en suspensión acuosa. *Afinidad*, 52, 305-311 (1995).
10. Lora, J.H. y Wayman, M., Delignification of hardwood by autohydrolysis-extraction. *TAPPI J.*, 61, 47-50 (1978).
11. Minerva A.M., Zamudio, Antonio Pérez, Francisco López, Juan C. García, Manuel J. Feria, Ascensión Alfaro, Neural fuzzy model applied to autohydrolysis of *Paulownia* trihybrid, *Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(2), 292-297 (2011).
12. Kacik, F., Šindler, J. y Kaciková, Chemical characteristics of lignin isolated from black locust wood after its hydrothermal treatment. *Cellul. Chem. Technol.*, 32, 261-267 (1998).
13. Heitz, M., Wu, G., Lapointe, J. y Rubio, M., Hydrolytic depolymerization of a steam explosion lignin. *J. Wood Chem. Technol.*, 15, 515-528 (1995a).
14. Dekker, R.F.H., Wallis, A.F.A., Autohydrolysis-Explosion as pretreatment for the enzymic saccharification of sunflower seed hulls. *Biotechnol. Lett.*, 5, 311-316 (1983).
15. García, J.C., Zamudio, M.A.M., Pérez, A., De Alva, H.E., López, F. *Paulownia* as a raw material for the production of pulp by soda-anthraquinone cooking with or without previous autohydrolysis, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 86(4), 608-615 (2011).

- 
16. Vázquez, G., González, J., Freire, S., Antorrena, G., Effect of chemical modification of lignin on the glue-bond performance of lignin-phenolic resins. *Boire-source Technology*. 60,191-198. (1997).
  17. Gilarranz, M.A., Rodríguez, F., Revenga, J.A., Oliet, M., Acid preparation and purification of wheat straw lignin. *Separation and Science Technology*. 3(9), 1359-1377 (1998).
  18. Feria, M.J.; López, F.; García, J.C.; Zamudio, M.A.M.; Pérez, A., Energy and products by hydrolysis from forestry and industrial crops, *Afinidad* 66, (544), 458-464 (2009).
  19. Nina Graupner. Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly (lactic acid) (PLA) composites. *Journal of Materials Science* 43, 5222–5229 (2008).
  20. Demirbas, A., Calculation of higher values of biomass fuels, *Fuel*, 76, 431–434 (1997).
  21. Telmo, C., Lousada, J., Moreira, N., Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood, *Biores Technol*, 101 (11), 3808-3815 (2010).
  22. Satyanarayan, N., Vaibhav, V. Goud, P.K.R., Kathlene, J., Ajay, K., Dalai Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel, *Renewable Energy*, 35, 1624-1631 (2010).
  23. Himadri Roy Ghatak, P.P. Kundu, Satish Kumar, Thermochemical comparison of lignin separated by electrolysis and acid precipitation from soda black liquor of agricultural residues, *Thermochimica Acta* 502 85–89 (2010).