Estudio de la composición química de distintos materiales lignocelulósicos: caracterización de las ligninas y compuestos de alto valor agregado

Luis Reina

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Química
Universidad de la República

Montevideo,
República Oriental del Uruguay,
2018

Agradecimientos

A la Facultad de Química en la cual fue posible desarrollar el trabajo de doctorado y a la Università degli Studi della Tuscia por la oportunidad de efectuar la pasantía, a Florian y a Patricio en Viterbo.

Agradezco a la ANII, CSIC y PEDECIBA por la financiación del doctorado.

A Rafael Gonzáles y Alejandra Rodriguez por los espectros HR-ESIMS, a Alvaro Camargo por las fotos SEM, al INIA y a Zohra Bennadji por las muestras de los *Prosopis.*

A UPM-Kymmene y a Carmelo Centurión por las muestras de corteza de *Eucalyptus*.

A Guillermo, a Carmen y al grupo del Departamento de Química del Litoral por todo el trabajo relacionado a los alcaloides.

Quiero agradecer muy especialmente a Pilar y Vittorio, al Prof. Patrick Moyna y a todos los compañeros del LBB, Emiliana, Victoria, David, Paula, Paola, Sonia, Cesar, Agustina, Facundo, Diego, Ignacio, Larissa, Ariel, Wilson y Alejandra, así como a los compañeros de Tacuarembó, Pilar, Cristina, Micaela, Federico, Fernando y Carlos.

Índice General

Abreviaturas..... 8

Resumen..... 11

1. Antecedentes:.....15

1.1. Biomasa Forestal.....15

1.1.1. Biomasa forestal en el Uruguay:.....15

1.2. Estructura de la madera y corteza:.....19

1.3. Composición química.....24

1.3.1. Celulosa.....24

1.3.1.1. *Eucalyptus*.....27

1.3.1.2. *Prosopis*.....27

1.3.2. Hemicelulosas.....27

1.3.2.1. *Eucalyptus*.....30

1.3.2.2. *Prosopis*.....31

1.3.3. Lignina.....31

1.3.3.1. Enlaces lignina carbohidratos.....38

1.3.3.2. Caracterización de la lignina.....39

1.3.3.3. *Eucalyptus*.....41

1.3.3.4. *Prosopis*.....41

1.3.4. Extractivos.....42

1.3.4.1. *Eucalyptus*.....42

1.3.4.2. *Prosopis*.....44

1.3.4.2.1. Alcaloides en *Prosopis*.....44

1.4. Justificación del trabajo.....46

2. Objetivo general.....51

2.1.Objetivos específicos.....51

3. Materiales y métodos.....55

3.1. Material utilizado.....55

3.1.1. *Prosopis*.....55

3.1.2. *Eucalytpus*.....56

3.2. Determinación de la composición química de corteza.....56

3.2.1. Obtención de corteza libre de extractivos....56
3.2.2. Determinación del contenido de lignina....56
3.2.3. Determinación del contenido de carbohidratos....57
3.2.4. Determinación del contenido de acetilos....57
3.2.5. Determinación del contenido de cenizas....57
3.3. Caracterización de la lignina mediante Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masa....57
3.4. Extracción de lignina de *Eucalytpus* spp....58
3.4.1. Determinación del peso molecular de las ligninas de *Eucalytpus* spp....58
3.4.2. Espectroscopía FTIR....58
3.5. Caracterización de los xilanos....59
3.5.1 Extracción....59
3.5.2. Determinación de las unidades de azúcar que forman el xilano....59
3.5.2.1. Identificación de los azúcares mediante GC-MS....59
3.5.2.2 Cuantificación de los azúcares GC-FID....60
3.5.3. Determinación del contenido de ácido 4-*O*-metil-glucurónico....60
3.5.4. Determinación del contenido de grupos acetilo....60
3.5.5. Espectroscopía FTIR....61
3.6. Aislamiento y elucidación estructural de los alcaloides de *Prosopis* spp....61
3.6.1. Espectroscopía FTIR....62
3.6.2. Espectrometría de masa....62
3.6.3. Espectroscopía RMN....62
3.7. Preparación de muestras para microscopía óptica....62
4. Resultados y discusión....65
4.1. Caracterización de las cortezas de *P. affinis* y *P. nigra*....66
4.1.1 Composición química....66
4.1.2 Caracterización de la lignina....67
4.1.3. Alcaloides de *Prosopis*....70
4.1.3.1. Alcaloide *Prosopis nigra*....70
4.1.3.1.1. Espectrometría de masas....71
4.1.3.1.2. Espectroscopía FTIR....72
4.1.3.1.3. Espectroscopía RMN....73
4.1.3.2. Alcaloides en *Prosopis affinis*....78

4.1.3.2.1. Espectrometría de masas....79
4.1.3.2.2. Espectroscopía FTIR....82
4.1.3.2.3. Espectroscopía RMN:....84
4.2. Caracterización de la corteza de *Eucalyptus* spp....96
4.2.1. Composición química....96
4.2.2. Caracterización de la lignina de corteza de *Eucalyptus* spp....98
4.2.2.1. Pirólisis-espectrometría de masas-cromatografía de gases de las ligninas....99
4.2.2.2. Espectroscopía FTIR....101
4.2.2.3. Determinación de peso molecular de las Ligninas....107
4.2.3. Caracterización del xilano de la corteza de *Eucalyptus* spp....109
4.2.3.1. Composición química....109
4.2.3.2. Espectroscopía FTIR....110
5. Conclusiones y Perspectivas....117
6. Bibliografía....121
Anexos....141

Índice de Figuras

Figura 1: Cartografía forestal del Uruguay....16
Figura 2: Principales géneros plantados en el país....16
Figura 3: 1) Corte transversal, 2) Corte tangencial de madera de *Eucalyptus grandis*....19
Figura 4: Estructura de la madera y la corteza....21
Figura 5: Disposición de los polímeros del material lignocelulósico en la pared celular....22
Figura 6: Disposición relativa de la celulosa, lignina y hemicelulosas....22
Figura 7: Estructura y composición de la pared celular de las fibras....23
Figura 8: Celulosa....25
Figura 9: Rotámeros de las unidades de glucosa de la celulosa,....25
Figura 10: Rotámeros de las unidades de glucosa de la celulosa en la fibrilla....26
Figura 11: Modelo de estructura de glucuronoxilano de latifoliadas....28
Figura 12: Modelo de interacción entre la celulosa, el xilano y la lignina....29
Figura 13: Modelo de interacción entre la celulosa y el xilano....29
Figura 14: Glucomanano de latifoliadas....30
Figura 15: Precursores de la lignina....32
Figura 16: Principales grupos funcionales de la lignina....33
Figura 17: Principales enlaces carbono-oxígeno en la lignina....34
Figura 18: Principales enlaces carbono-carbono en la lignina....34
Figura 19: Estructuras en la lignina que presentan enlaces carbono-carbono y enlaces carbono-oxigeno....35
Figura 19: Estructuras en la lignina que presentan enlaces carbono-carbono y enlaces carbono-oxigeno....35
Figura 20: Modelo de estructura de la lignina de álamo....36
Figura 21: Principales enlaces entre la lignina y las hemicelulosas....38
Figura 22: Productos de la pirólisis de la lignina....40
Figura 23: Compuestos identificados en extractos lipofílicos de *Eucalyptus* spp....43
Figura 24: Compuestos hidrofílicos en *Eucalyptus* spp....44
Figura 25: Alcaloides piperidínicos aislados de *Prosopis*....45
Figura 26: Alcaloides indolizidínicos aislados de *Prosopis*....45
Figura 27: Cromatograma de los productos de la pirólisis de corteza de a)*Prosopis affinis*, b) *Prosopis nigra*....67
Figura 28: Estructura química del alcaloide 1 de la corteza de *P. nigra*....70

Figura 29: Espectro EIMS del alcaloide 1....71
Figura 30: Principales fragmentos del espectro EIMS del alcaloide 1....72
Figura 31: Espectro infrarrojo del alcaloide 1....73
Figura 32: Espectro de carbono 13C de RMN del alcaloide 1....74
Figura 33: Espectros de carbono 13C, DEPT de RMN del alcaloide 1....74
Figura 34: Espectro RMN de protón del alcaloide 1....75
Figura 35: Espectro COSY de RMN del alcaloide 1....76
Figura 36: Espectro HSQC de RMN del alcaloide 1....76
Figura 37: Espectro de HMBC del alcaloide 1....77
Figura 38: Estructura química de los alcaloides aislados de la corteza de P*rosopis affinis*....79
Figura 39: Espectros EIMS para el alcaloide 2....80
Figura 40: Espectros EIMS para el alcaloide 3....80
Figura 41: Principales fragmentos del espectro EIMS de los alcaloides 2 y 3....81
Figura 42: Espectros EIMS para el alcaloide 4....81
Figura 43: Principales fragmentos del espectro EIMS del alcaloide 4....82
Figura 44: Espectro FTIR del alcaloide 2....83
Figura 45: Espectro FTIR del alcaloide 3....83
Figura 46: Espectro FTIR del alcaloide 4....84
Figura 47: Espectros de carbono 13C alcaloide 2....85
Figura 48: Espectros de carbono 13C alcaloide 3....86
Figura 49: Espectros de carbono 13C alcaloide 4....86
Figura 50: Espectros de carbono 13C, DEPT, alcaloide 2....87
Figura 51: Espectros de carbono 13C, DEPT, alcaloide 3....87
Figura 52: Espectros de carbono 13C, DEPT, alcaloide 4....88
Figura 53: Espectros de protón del alcaloide 2....88
Figura 54: Espectros de protón del alcaloide 3....89
Figura 55: Espectros de protón del alcaloide 4....89
Figura 56: Espectro COSY alcaloide 2....90
Figura 57: Espectro COSY alcaloide 3....91
Figura 58: Espectro COSY alcaloide 4....91
Figura 59: Espectro HSQC alcaloide 2....92
Figura 60: Espectro HSQC alcaloide 3....92
Figura 61: Espectro HSQC alcaloide 4....93
Figura 62: Espectro de HMBC alcaloide 2....93

Figura 63: Espectro de HMBC alcaloide 3.....94
Figura 64: Espectro de HMBC alcaloide 4.....94
Figura 65: Microfotografías de corteza de *E. grandis*.....98
Figura 65: Microfotografías de corteza de *E. grandis*.....98
Figura 66: Cromatograma de los productos de la pirólisis de lignina de corteza de *Eucalyptus grandis*.....99
Figura 67: Cromatograma de los productos de la pirólisis de lignina de corteza de *Eucalyptus dunnii.*.....100
Figura 68: Cromatograma de los productos de la pirólisis de lignina de corteza del Híbrido de *E. grandis X E. dunnii.*.....100
Figura 69: FTIR de lignina de la corteza de *Eucalyptus grandis*.....102
Figura 70: FTIR de lignina de corteza de híbrido *E. dunnii X E.grandis*.....102
Figura 71: FTIR de lignina de corteza de *E.dunnii*.....103
Figura 72: Espectro infrarrojo de lignina de las tres cortezas.....103
Figura 73: Principales enlaces relacionados a los picos observados en las ligninas de *Eucalyptus* spp.....105
Figura 74: Cromatograma de las muestras de lignina y los estándares de peso molecular.....108
Figura 75: Espectro infrarrojo del xilano de *Eucalyptus dunnii*.....112
Figura 76: Espectro infrarrojo del xilano de *Eucalyptus grandis*.....112
Figura 77: Espectro infrarrojo del xilano del híbrido de *E. dunnii X E. grandis*.....113

Índice de Tablas

Tabla 1: Energía y frecuencia de los principales enlaces en la lignina de coníferas, latifoliadas y pastos....37
Tabla 2: Orígenes de las muestras utilizadas....55
Tabla 3: Composición química de corteza de *Prosopis affinis* y *Prosopis nigra*....66
Tabla 4: Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa....69
Tabla 5: Valores promedio de relación molar H:G:S y relación Lignina / Carbohidratos para corteza de *P. affinis* y *P. nigra*....70
Tabla 6: Asignaciones de las señales del espectro de resonancia magnética nuclear de 1H y 13C para el alcaloide de *Prosopis nigra*, 6-isocassina....78
Tabla 7: Principales picos de los espectros IR para los alcaloides de *P. affinis*....84
Tabla 8: Asignaciones de las señales del espectro de resonancia magnética nuclear de 1H y 13C para los alcaloides de *Prosopis affinis*....95
Tabla 9: Composición química de corteza de *Eucalytpus* spp....97
Tabla 10: Cantidad de lignina extraída de las cortezas....99
Tabla 11: Principales productos de la pirólisis de la lignina extraída con dioxano ácido y su abundancia molar relativa....101
Tabla 12: Picos principales del espectro FTIR....102
Tabla 13: Asignación de los picos principales del espectro FTIR....107
Tabla 14: Peso molecular y polidispersidad de las muestras de lignina de corteza....108
Tabla 15: Porcentaje de xilano extraído de las cortezas de *Eucalyptus*....109
Tabla 16: Composición del xilano de las cortezas de *Eucalyptus*....110
Tabla 17: Principales bandas de absorción de los xilanos de corteza de *E. grandis*, *E. dunnii* y el híbrido de estas....111

Abreviaturas

C	Carbohidratos
^{13}C	Carbono 13
COSY	Espectroscopía de Correlación
DEPT	Realce sin distorsión por transferencia de polarización
EIMS	Espectrometría de masas por impacto electrónico
G	Unidad Guayacílica
GC	Cromatógrafo de Gases
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
H	Unidad p-Hidroxifenilo
^{1}H	Protón
HGS	p-Hidroxifenilo, Guayacilo, Siringilo
HMBC	Espectroscopía 2D de correlación de múltiples enlaces
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
HR-ESIMS	Espectrometría de masa de alta resolución de ionización por electrospray
HSQC	Espectroscopía 2D de correlación heteronuclear de cuanto simple
INIA	Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
L	Lignina
LM	Lamina Media
Mn	Peso molecular promedio en número
Mw	Peso molecular promedio en masa
NREL	National Renewable Energy Laboratory
P	Pared primaria
Pd	Índice de polidispersidad
Py-GC-MS	Pirólisis-cromatografía de gases- espectrometría de masas
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	Unidad Siringílica
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño
TLC	Cromatografía en capa fina

Resumen

Resumen:

Durante el presente siglo se alcanzará el pico máximo de producción de petróleo a nivel mundial. A partir de ese máximo, la producción de petróleo comenzará a declinar dada la gran dependencia que tiene la humanidad de este recurso fósil no renovable. Evitar que la disminución en la producción de petróleo tenga un gran impacto a nivel mundial requiere encontrar una fuente alternativa de materia prima.

La principal fuente de materia prima renovable que puede sustituir al petróleo es la biomasa. Algunos de los inconvenientes que se presentan al momento de sustituir el petróleo por biomasa son la ausencia de tecnologías eficientes para su procesamiento y la gran variabilidad que presenta la biomasa en relación a sus características (densidad, contenido de humedad, composición química). La gran variabilidad de la biomasa implica la necesidad de conocer en profundidad sus propiedades, si se busca desarrollar tecnologías eficientes y ajustar los procesos industriales a las peculiaridades de esta materia prima. El presente trabajo se dirige en esta dirección dado que su objetivo es la caracterización de biomasa nacional, para lo cual se eligió biomasa proveniente de especies forestales utilizadas en plantaciones comerciales y especies provenientes del monte indígena. Las especies elegidas provenientes de plantaciones forestales son, *Eucalyptus grandis, Eucalyptus dunnii* (*Myrtaceae*) y un híbrido de estas. Por otro lado las especies provenientes del monte nativo seleccionadas fueron *Prosopis affinis* y *Prosopis nigra (Fabaceae*).

Para las muestras de corteza de *Eucalyptus* spp. y *Prosopis* spp. se determinó la composición química y la estructura de la lignina de las especies seleccionadas de ambos géneros.

Se observó que el contenido de glucanos para las muestras de *Eucalyptus* se encuentra en el rango de 40 a 48%, el de xilanos de 11 a 13% y el de lignina en el entorno del 20%. Al estudiar la estructura de la lignina extraída de las tres muestras se observó una relación S/G en el entorno de 2.6.

Para la corteza de *Prosopis* se determinó un contenido de lignina en el rango de 40 a 50%. El tipo de lignina corresponde a HGS con una relación H:G:S de 30:54:16 para *Prosopis affinis* y 21:60:19 para *Prosopis nigra*. La aislación y elucidación estructural de los alcaloides en las cortezas de ambas especies permitieron identificar los siguientes compuestos *6-isocassina* en corteza de *P. nigra* y *N-metil-2-isocassina*, *N-metil-6-isocassina* y *N-metil-6-isocarnavalina* en corteza de *P. affinis*.

Los resultados obtenidos permitieron generar información que no se encontraba disponible en el país con relación a la composición química de un residuo muy importante, como lo son las cortezas de las dos especies forestales más importantes de las plantaciones comerciales del Uruguay y a dos especies provenientes del monte nativo. Los datos generados en el presente trabajo podrán servir de insumo para determinar los posibles usos de las cortezas de las especies estudiadas.

Antecedentes

1. Antecedentes:

1.1. Biomasa Forestal:

En la historia de la humanidad la biomasa forestal ha sido una de las fuentes principales de materia prima para múltiples usos como por ejemplo, madera para energía, producción de papel, la industria de la construcción y la producción de muebles. Resinas en la producción de combustibles, solventes (trementina) y la obtención de aditivos para alimentos (fitosteroles). Gomas como la goma guar o la goma arábiga utilizadas como espesantes de alimentos. Látex como los utilizados en la producción del caucho (*Hevea* spp.) o el chicle natural (*Manilkara* spp.). Taninos los cuales se emplean en el curtido de pieles, aceites esenciales (esencia de pino, eucalipto, alcanfor o sándalo), muy utilizados en distintas industrias como la alimentaria, limpieza y perfumera [1,2].

El uso de biomasa forestal, como materia prima, fue desplazada en parte por el petróleo desde finales del siglo XIX y durante todo el siglo XX debido al desarrollo de la industria petroquímica [3]. Esta industria es la base de la producción de una multiplicidad de productos desde combustibles hasta plásticos que son fundamentales para forma de vida moderna [4]. Debido a los problemas ambientales que ha llevado el uso de petróleo y a la disminución de las reservas mundiales de esta fuente no renovable, en la actualidad se busca sustituir el petróleo como materia prima por materias primas renovables.

En la sustitución de petróleo por biomasa, el Uruguay tiene un gran potencial considerando que en el país se producen en el entorno de 8 millones de toneladas de residuos de biomasa provenientes de producciones agrícolas como cultivo de soja, sorgo, trigo, cebada [5] y de plantaciones forestales como las de pinos y eucaliptos.

1.1.1. Biomasa forestal en el Uruguay:

La biomasa forestal del Uruguay ha crecido en forma continua en superficie y volumen en las últimas décadas. A partir de la ley forestal (Ley N° 15.939) del año 1987, se ha observado un incremento en la superficie forestada bajo proyecto desde unas 30.000 hectáreas a más de un millón en la actualidad [6]. Como puede observarse en la figura 1 las plantaciones comerciales se distribuyen principalmente en el noreste en los departamentos de Rivera, Tacuarembó y Cerro Largo con un 41% y luego en el litoral en los departamentos de Durazno, Paysandú, Río Negro y Soriano con un 31%. Los dos principales géneros que componen estas plantaciones forestales comerciales son *Pinus* y *Eucalyptus*. La superficie forestada con los dos géneros se distribuye en un 73% por especies del género *Eucalyptus* y en un 26% en especies del género *Pinus* (figura 2).

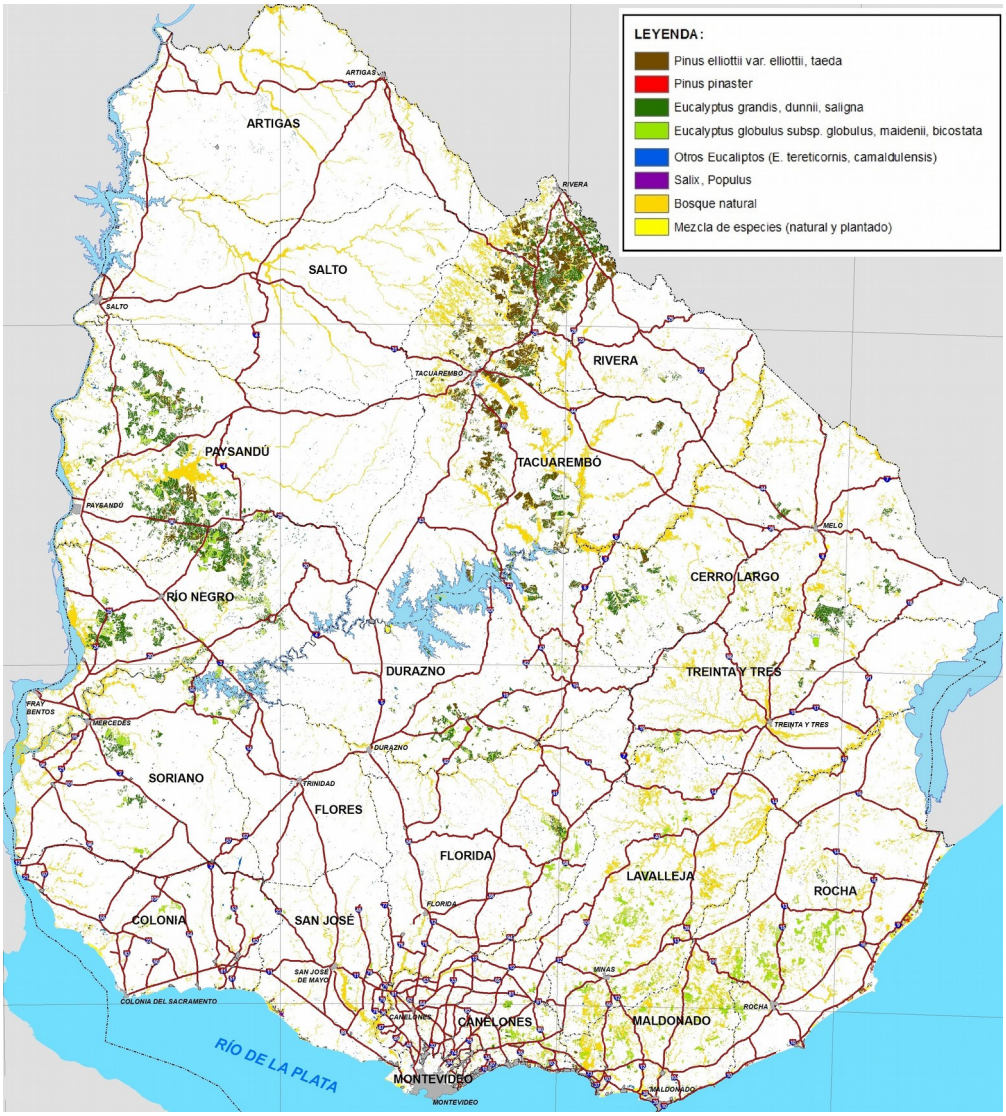


Figura 1: Cartografía forestal del Uruguay [7].

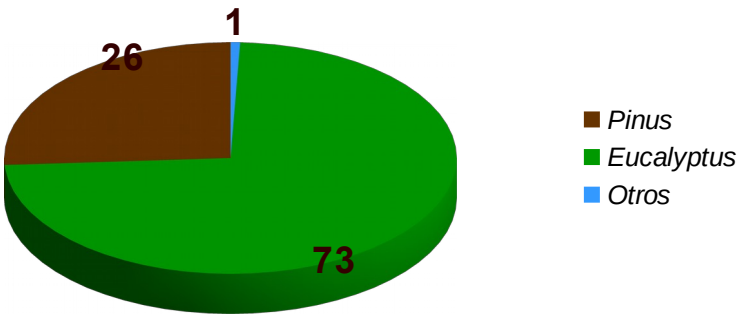


Figura 2: Principales géneros plantados en el país.

A partir de las 1.119.000 hectáreas forestadas que posee el país [6] la producción de madera en el año 2017 fue de 16 millones de metros cúbicos, de los cuales 14 millones

corresponden a madera de *Eucalytpus* y 2 millones corresponden a madera de *Pinus* [6]. De los 14 millones de m^3 de madera de *Eucalyptus*, 11 millones tienen como destino la industria de la celulosa [8]. En la actualidad esta industria produce 2.6 millones de toneladas de celulosa kraft blanqueada de latifoliadas proveniente de madera de *Eucalyptus* spp. [9]. Esta madera de *Eucalyptus* utilizada en la producción de celulosa es descortezada en el campo lo cual genera un gran volumen de residuos forestales. Teniendo en cuenta que el volumen de madera para pulpa es de 11 millones de metros cúbicos y que la proporción de la corteza de eucalipto es en promedio un 11% del peso seco del tronco [10–12]. Es posible estimar el volumen de corteza que queda en el campo como residuos forestales en más de 600 mil toneladas anuales, lo que demuestra el gran volumen de masa lignocelulósica considerada desecho que podría llegar a utilizarse.

Por otro lado, la ley forestal no solo ha favorecido la expansión de la superficie de las plantaciones forestales si no también del monte nativo. La superficie del monte nativo ha pasado de 667.000 ha en 1990 a 850.000 en la actualidad [6]. El incremento se debe principalmente a la protección del monte nativo que se incluye en la ley forestal (Ley N° 15.939) en su artículo 24 donde se indica “Prohíbese la corta y cualquier operación que atente contra la supervivencia del monte indígena”.

Mantener el ritmo de expansión del monte nativo requiere a su vez lograr su valorización la cual puede efectuarse mediante diferentes estrategias. Algunas de ellas son el uso de estos montes para actividades de silvopastoreo, obtención de productos no madereros (frutos, esencias, resinas), favorecer la producción de miel o su uso como fuente de material genético para programas de mejoramiento destinados al uso de especies nativas en plantaciones forestales comerciales.

El bosque nativo se clasifica en Uruguay según el ambiente (topografía, tipo de suelo) en:

- Monte de galería o de ribera
- Monte serrano
- Palmares
- Monte de quebrada
- Monte de parque

El monte galería o de ribera es el que posee mayor superficie en el país y se encuentra en los márgenes de los cursos de agua como ríos o arroyos. En general este monte no abarca más de 200 metros de ancho desde el curso de agua al que se encuentra asociado.

Monte serrano, este tipo de bosque es el segundo en superficie y se encuentra distribuido en todo el país principalmente en zonas de serranías, pedregosas y con suelos poco profundos [13].

Monte de quebrada, es un tipo de bosque que se encuentra asociado a valles y quebradas generadas por cursos de agua. En estos se desarrolla un microclima particular que favorece el desarrollo de árboles de gran altura y diámetro, dado que los suelos son profundos y con buena humedad. Ejemplo de este tipo de bosque es el que se encuentra en la quebrada de los cuervos [13,14].

Palmares, estos se encuentran principalmente en el este del país y en los departamentos de Paysandú, Río Negro y Rivera. Las especies más importantes de palmeras que los componen son la palmera butiá (*Butia odorata, Arecaceae*), yatay (*Butia yatay*) y poñí (*Butia paraguayensis*) [13,14].

El monte parque se encuentra principalmente en la cuenca del río Uruguay entre el monte ribereño y la pradera. Este tipo de monte nativo esta constituido mayoritariamente por el género *Prosopis*. Se han identificados dos especies *Prosopis* spp. que tiene el potencial de ser utilizadas en plantaciones forestales comerciales. Estas son *Prosopis affinis* Spreng. (Ñandubay) y *Prosopis nigra* Griseb (Algarrobo) [14–16]. Ambas especies presentan múltiples ventajas como:

- Producción de madera de calidad para muebles y la industria de la construcción.
- Recuperación de suelos degradados.
- Producción de productos forestales no madereros, como frutos para el consumo de animales.
- Protección para el ganado en sistemas silvopastoriles [16,17] .

El género *Prosopis* al que pertenecen estas dos especies nativas se encuentra ampliamente distribuido en América, Asia y África, abarca 44 especies [18]. De ellas 40 son autóctonas de las Américas [19]. Muchas de las especies de *Prosopis* son de crecimiento rápido y tolerantes a la sequía además de estar adaptadas al crecimiento en suelos alcalinos de baja fertilidad y altamente salinos. Al ser leguminosas, son fijadoras de nitrógeno y mejoran la fertilidad de los suelos en los que crecen. Dado que son especies que presentan raíces profundas, los árboles pueden alcanzar la capa freática, crecer y producir frutos en condiciones de sequía. Estas características son muy valoradas sobre todo en zonas áridas.

Los árboles del género *Prosopis* son utilizados, principalmente en las zonas rurales, como combustible para cocinar y calefaccionar hogares además de producir madera para muebles, carpintería rural y para la industria de la construcción [20–22]. En particular la madera de *Prosopis* ha sido utilizada desde tiempos prehistóricos por los pueblos originarios de las Américas [23]. En la actualidad, la madera de este género es un recurso natural muy valorado en regiones pobres y deprimidas de Asia, África y las Américas [21,24]. Sus frutos se utilizan como alimento para humanos y animales [25] y han sido parte de los alimentos tradicionales de los pueblos originarios de las Américas por más de diez mil años [26]. En el caso de la corteza, hojas, raíces y tallos estos se han utilizado en la medicina popular para tratar múltiples enfermedades como trastornos hepáticos y renales, así como enfermedades oculares [27].

1.2. Estructura de la madera y corteza:

La corteza y la madera cumplen una serie de funciones en el árbol como las de sostén, transporte y reserva de nutrientes. En el caso de la madera, esta tiene principalmente la función de transporte del agua de las raíces a las hojas y de sostén de la copa en el dosel. La corteza posee la función de conducción de nutrientes provenientes de las hojas a las raíces y de protección contra agentes externos, bióticos y abióticos. Para cumplir estas funciones la corteza y la madera poseen varios grupos de células especializadas.

En el caso de la madera de latifoliadas, esta se encuentra formada por tres grupos de células, fibras, miembros de vasos y células parenquimáticas (figura 3).

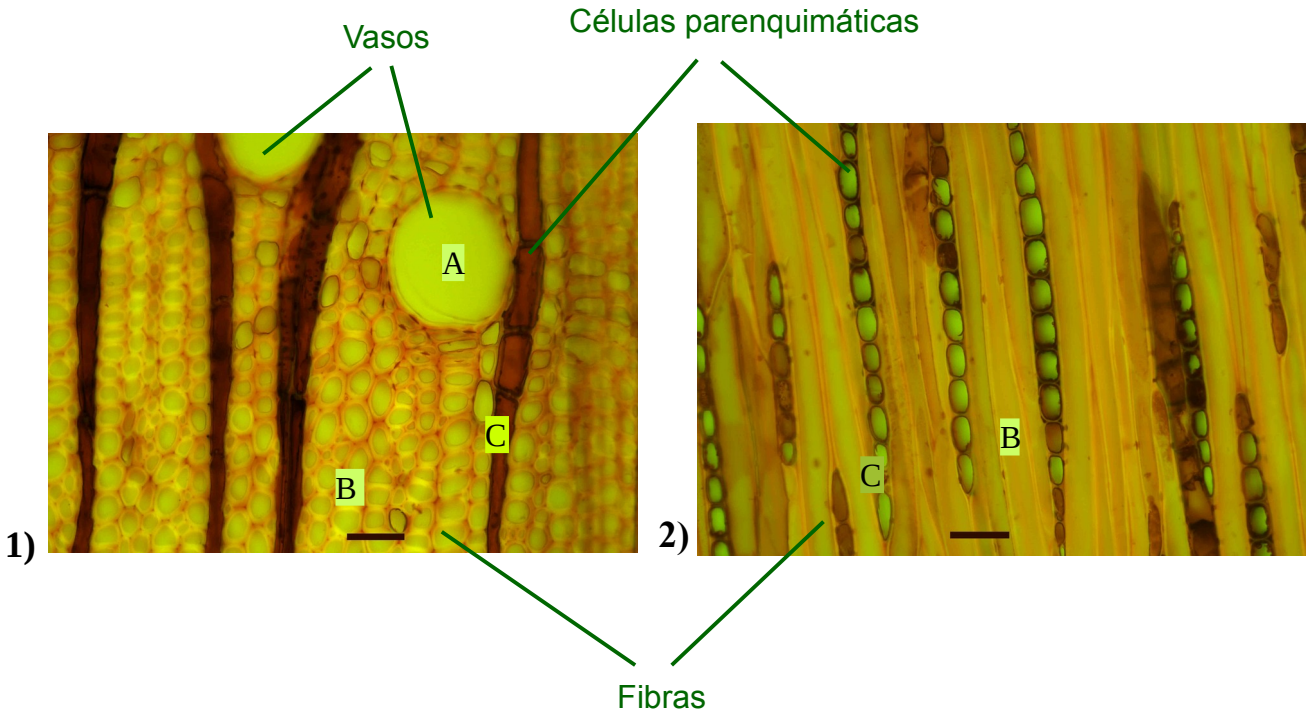


Figura 3: 1) Corte transversal, 2) Corte tangencial de madera de *Eucalyptus grandis* , A) vasos, B) fibras, C) células parenquimáticas, (Escala= 30 µm).

Los tres tipos de células poseen diferentes funciones en el árbol. Las fibras tienen principalmente una función de sostén, son el tejido que le da las propiedades mecánicas a la madera. Estas constituyen para la mayoría de las especies el porcentaje mayor de células de la madera. En cuanto a las dimensiones de estas células el largo puede ir de 0.7 a 1.9 mm con un diámetro de 10 a 40 µm [28].

Los miembros de vasos tienen la función de conducción del agua de las raíces a las hojas. Estas células se disponen en el tallo en sentido axial conectadas entre ellas de modo de formar los vasos leñosos. A través de estos puede circular el agua y demás nutrientes hacia las hojas. Los miembros de vasos se pueden disponer de tal modo que los vasos leñosos tengan un largo de varios

metros. El largo de los miembros de vasos va de 0.2 a 1.3 mm con un diámetro que puede ser muy variable de una especie a otra e ir de 20 a 350 μm [29].

Las células parenquimáticas tienen la función de reserva y movimiento de nutrientes, se encuentran dispuestas en sentido axial en el parénquima axial y en sentido radial en los radios parenquimáticos. A diferencia de las fibras y los vasos que son células las cuales no tienen protoplasma ya que mueren unas semanas luego de formarse, las células parenquimáticas en la albura son células vivas [30].

La corteza de las latifoliadas se encuentra formada por miembros de tubos cribosos, células acompañantes o anexas, células parenquimáticas y fibras. Los miembros de tubos cribosos forman los tubos cribosos cuya función es la de transporte, fisiológicamente son equivalente a los vasos del xilema (figura 4). Estas son células vivas las cuales no tienen núcleo y se encuentran conectadas en sus paredes terminales a través de placas cribosas las cuales pueden ser simples o compuestas. Junto a las miembros cribosos se encuentran asociadas las células acompañantes, las cuales provienen de la misma células madre que los miembros de tubos cribosos. Las células acompañantes poseen núcleo y participan en el proceso de transporte de los tubos cribosos a través del movimiento de nutrientes hacia y desde los tubos cribosos a los que se encuentran asociadas (figura 4). En el caso de las células parenquimáticas estas pueden disponerse, al igual que en la madera, en el sentido axial o radial. Al igual que en el xilema, las células parenquimáticas en la corteza son células cuya función principal es la de reserva por lo que son células vivas que pueden poseer en su interior sustancias de reserva como por ejemplo gránulos de almidón [31].

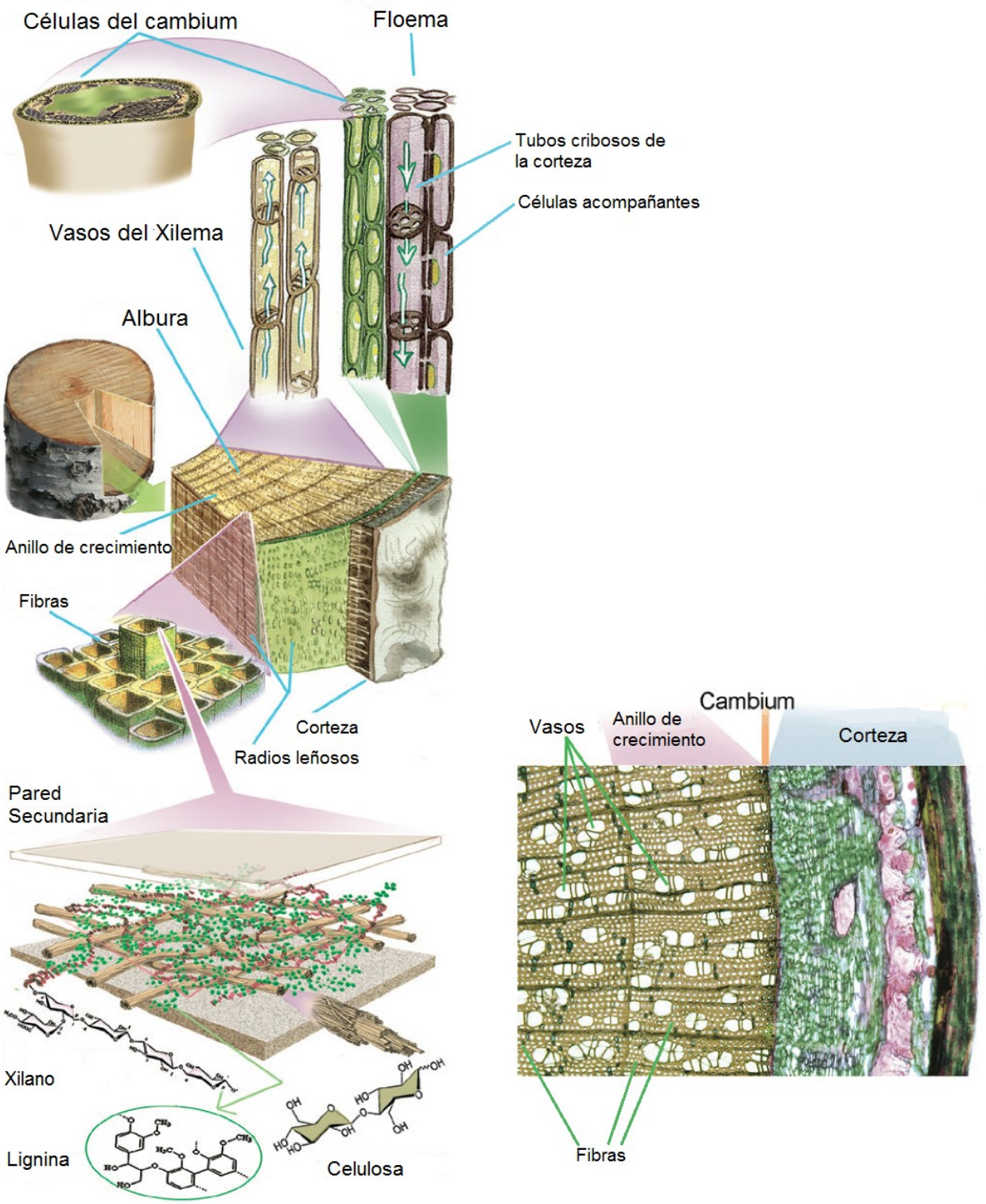


Figura 4: Estructura de la madera y la corteza (adaptado de Leisola et al. 2012 [32])

Tanto las células de la madera como las de la corteza están formadas principalmente por tres tipos de polímeros, celulosa, hemicelulosas y lignina. Estos le dan rigidez a la pared celular y su disposición le da un grado de porosidad que permite que las diferentes células cumplan su función de soporte o conducción. Para cumplir estas funciones la celulosa, hemicelulosas y la lignina se

disponen de un modo particular en las paredes celulares de las células de la corteza y la madera. La celulosa se dispone formando las fibrillas las cuales están recubiertas de hemicelulosas y a su vez entre las hemicelulosas se encuentra la lignina (figura 5 y 6).

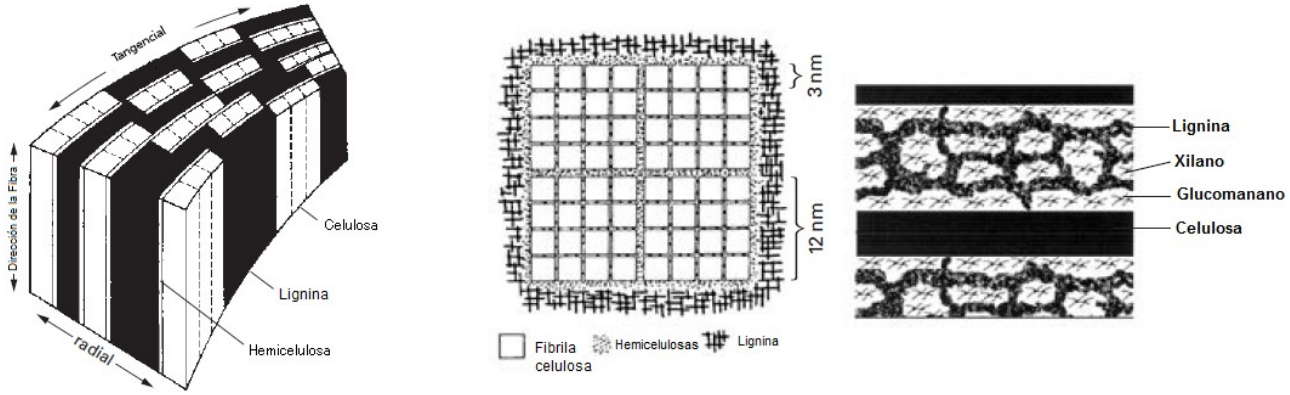


Figura 5: Disposición de los polímeros del material lignocelulósico en la pared celular (adaptado de Daniel [33]).

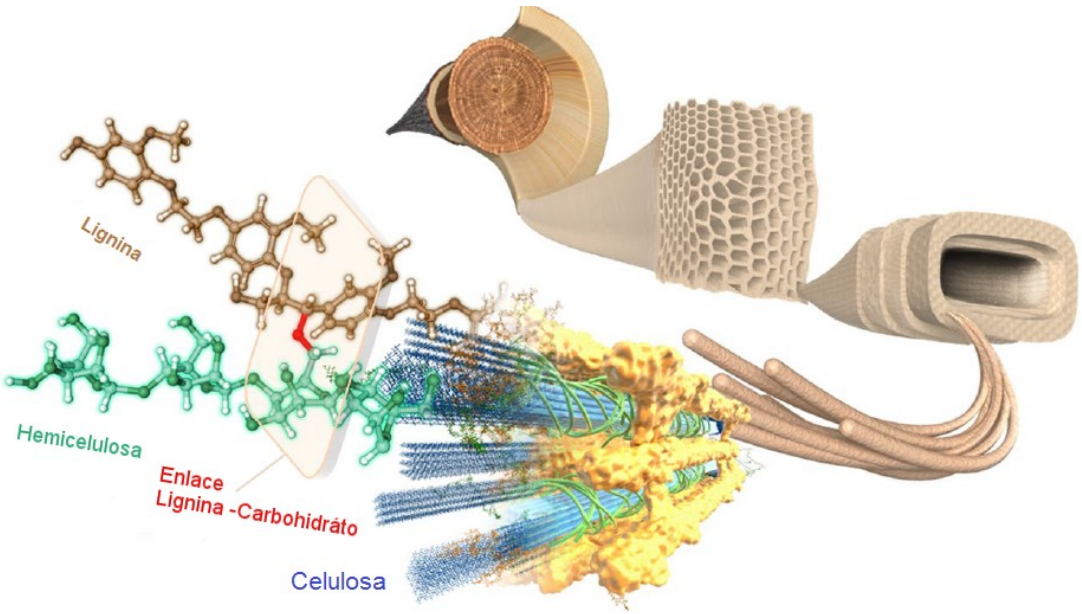


Figura 6: Disposición relativa de la celulosa, lignina y hemicelulosas, adaptado de Nishimura [34].

En la pared celular, la lignina actúa como matriz polimérica que por sus características de polímero tridimensional entrecruzado le da rigidez al material. Al ser hidrofóbica le da cierto grado

de impermeabilidad a la madera evitando la rápida pérdida de agua por el material vegetal. A su vez su estructura dificulta el ataque de microorganismos. Las fibras de celulosa combinadas con las hemicelulosas y la lignina le dan a la madera la característica de ser un material flexible, pero a la vez resistente. El cual evita que se pierda el agua y permiten la conducción del agua de las raíces a las hojas en la madera y de nutrientes de las hojas a las raíces por la corteza.

Dentro de las paredes de las células de la madera y la corteza, la proporción de la lignina, celulosa y hemicelulosas es variable. Esto se debe a que las células tanto de la madera como de la corteza se encuentran compuestas por varias capas (figura 7). Las capas que forman las células son:

i-Lámina Media (LM), la capa más externa.

ii- Pared Primaria (P), la capa siguiente hacia el interior de la célula luego de la lámina media.

iii- Pared Secundaria (S).

A su vez la pared secundaria se encuentra formada por tres capas llamadas S1, S2 y S3 (figura 7).

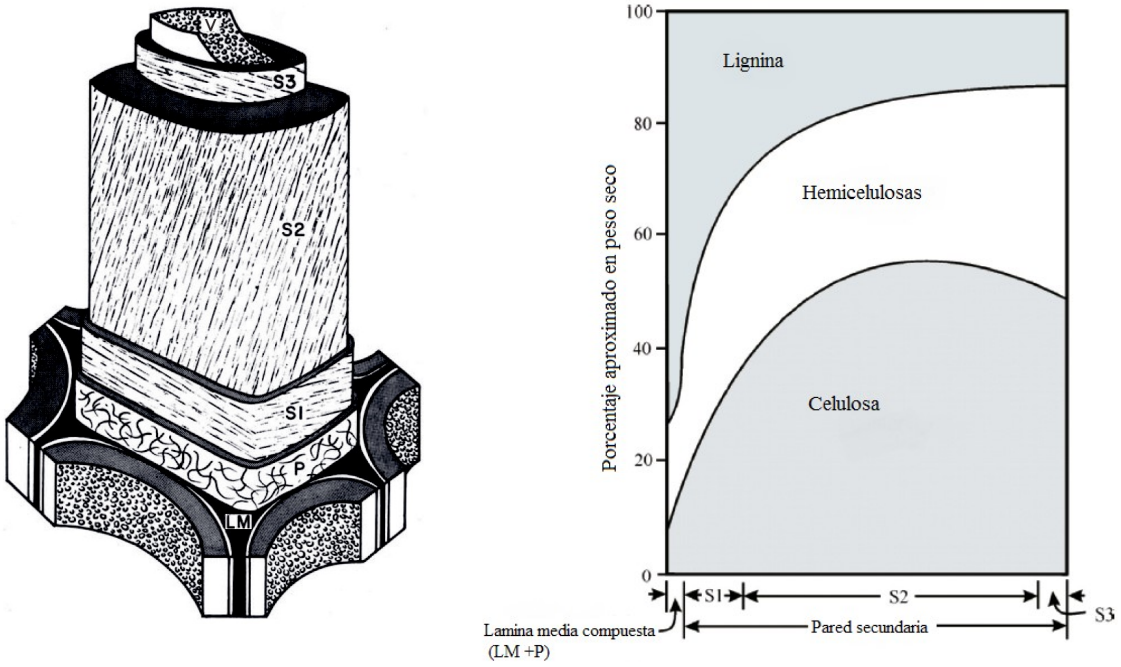


Figura 7: Estructura y composición de la pared celular de las fibras (adaptado de Loewus y Walker) [30,35].

Como se observa en la figura 7, la proporción de lignina, celulosa y hemicelulosas varía entre las tres capas de la pared celular. De las tres capas la lámina media es la capa más externa y la que comparten las células entre sí. Dado que la lignina es el principal componente de esta capa la lignina actúa como material cementante entre las células. En el caso de la pared secundaria se

encuentra formada en su mayoría por celulosa. Aunque la mayor concentración de lignina se encuentra en la lámina media la mayor proporción de esta, se encuentra en la pared secundaria dado que es la de mayor espesor.

La celulosa en la pared celular se dispone de distinta forma en las diferentes capas. En la pared primaria se dispone al azar, en cambio en la pared secundaria posee distintas orientaciones en las diferentes capas. En la capa S2, que es la principal de la célula, las fibrillas de celulosa se disponen con un ángulo de 10° a 30° [30] con respecto al eje axial de la célula. En general cuanto mayor es la edad del árbol menor es este ángulo en las células de la madera.

1.3. Composición química:

1.3.1. Celulosa:

La celulosa es el principal biopolímero en abundancia terrestre. Los procesos de fotosíntesis generan de 10^{11} a 10^{12} toneladas anuales de celulosa [36]. Esta puede encontrarse tanto en plantas como en algas, bacterias y raramente en animales (por ejemplo, los tunicados) [37]. En las plantas puede encontrarse en una proporción de 35 a 50% en la madera, hasta 94% en el algodón. La celulosa es un polisacárido lineal cuya estructura primaria se encuentra formada por unidades de β-D-glucosa unidas por enlaces 1→4 glicosídicos, la cadena puede estar formada por 10.000 a 15.000 unidades (figura 8) [38,39]. Los enlaces de hidrógeno de la celulosa son en parte los que determinan la estructura secundaria de la celulosa. Esta presenta enlaces de hidrógeno intramoleculares los cuales ocurren entre unidades contiguas y se dan entre el hidroxilo del carbono 6 y el hidroxilo del carbono 2 y entre el oxígeno de la estructura piranósica y el hidroxilo del carbono 3 de la unidad contigua (figura 8) [40]. A su vez los enlaces intermoleculares ocurren entre moléculas de celulosa que se disponen en forma paralela entre el hidroxilo del carbono 3 y el hidroxilo del carbono 6 de la molécula paralela (figura 8).

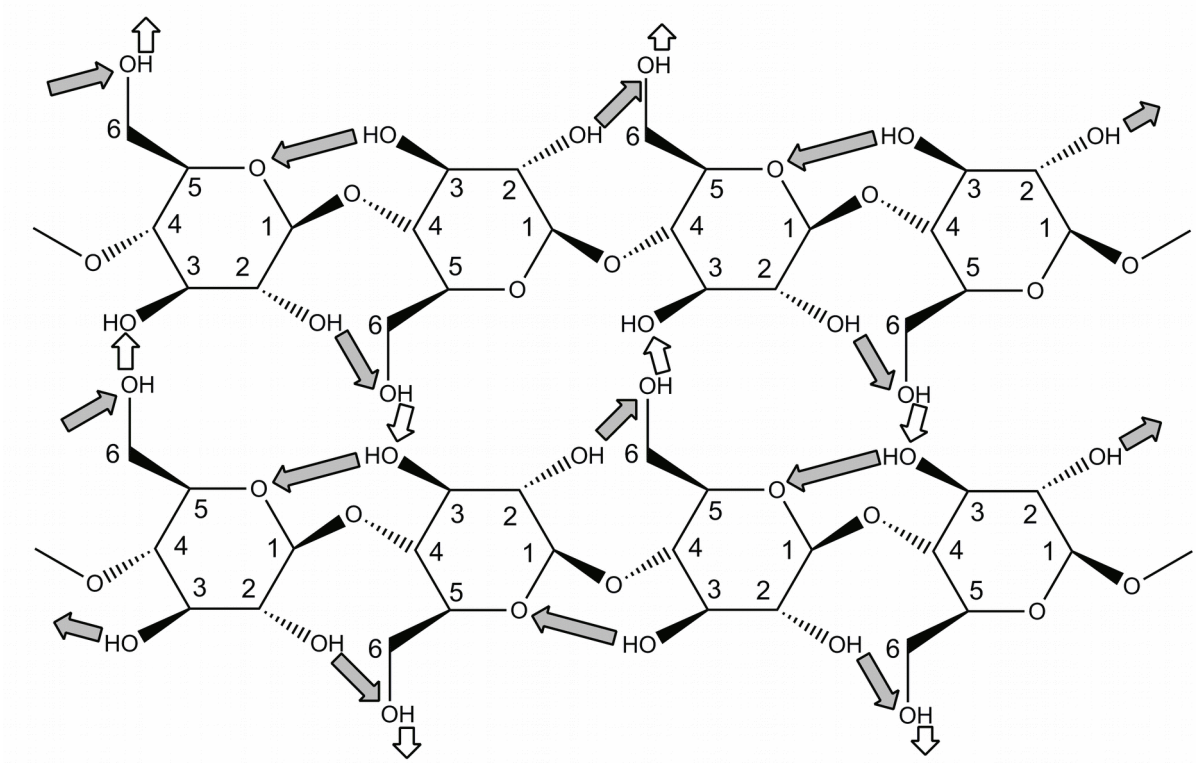


Figura 8: Celulosa. Los enlaces de hidrógeno intramolecular se indican con flechas grises y los intermoleculares con flechas blancas.

Los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares definen la isomería conformacional que presentan las unidades de glucosa. Las unidades de glucosa que forman la celulosa pueden presentar distintos confórmeros por torsión del enlace entre los carbonos 5 y 6. La isomería conformacional en relación a este enlace da como resultado tres rotámeros que se muestran en la figura 9, estos son gauche-gauche (gg), trans-gauche (tg) y gauche-trans (gt) [41].

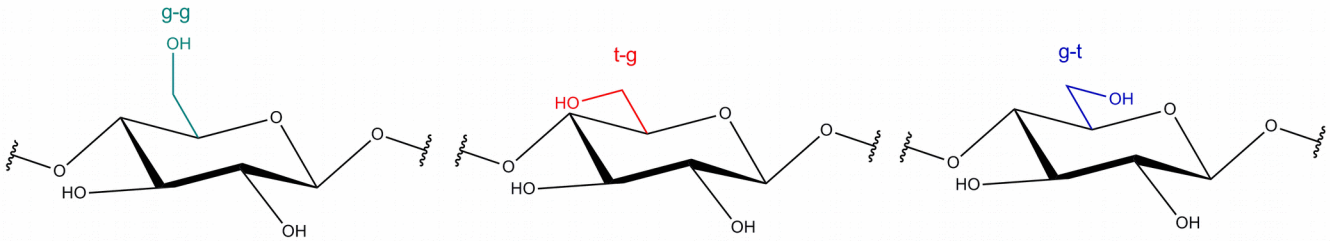


Figura 9: Rotámeros de las unidades de glucosa de la celulosa, g-g (guche-gauche), t-g (trans-gauche), g-t(gauche-trans).

Cuando la glucosa se encuentra libre e su forma piranósica de los tres rotámeros que presenta (en relación con el enlace C5-C6), el rotámero energéticamente más estable es el gauche-gauche le sigue el gauche-trans y finalmente el trans-gauche [41]. Las unidades de glucosa en la

celulosa presentan principalmente la conformación trans-gauche. Aunque este rotámero no es el de menor energía, en el caso de la glucosa como azúcar libre, cuando ésta forma parte de las unidades de la celulosa la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares estabilizan el confórmero trans-gauche. Este es el que permite la formación del mayor número de enlaces de hidrógeno, dado que este confórmero presenta dos enlaces de hidrógeno. Uno intramolecular entre el hidroxilo del C6 de una unidad de glucosa y el hidroxilo del C2 de la unidad de glucosa contigua y otro enlace intermolecular entre el hidroxilo del C6 y el hidroxilo del C3 de una unidad de glucosa de la cadena paralela.

En los vegetales las moléculas de celulosa forman estructuras llamadas fibrillas. En esta las moléculas de celulosa dispuestas en forma paralela forman capas. Debido a la dificultad de medir las dimensiones de las fibrillas y a los distintos métodos utilizados para este fin, se han reportados diferentes valores para las dimensiones de estas. Según algunas fuentes, estas se encuentran compuesta por 6 capas, teniendo cada capa 6 moléculas de celulosa y una dimensión total de 3 × 3nm [38] aunque en otras fuentes las dimensiones de estas fibrillas van de 2 a 5 nm compuestas por 30 a 40 moléculas [37,42–44].

Las moléculas de celulosa presentan zonas cristalinas en las cuales se encuentran ordenadas y alineadas formando estructuras cristalinas y regiones amorfas, en las cuales las moléculas se distribuyen al azar. La proporción de las regiones en las cuales las moléculas de celulosa se encuentran alineadas formando una estructura ordenada se denomina grado de cristalinidad. En el caso de la madera el grado de cristalinidad se encuentra entre el 50 y el 60% [45].

La ubicación de las moléculas de celulosa en las zonas cristalinas, dentro o en la superficie de las fibrillas tiene un efecto sobre los confórmeros de las unidades de glucosa que la forman. Las moléculas de celulosa que se encuentran en el interior de las zonas cristalinas de las fibrillas presentan, como se indicó anteriormente, los rotámeros trans-gauche. En cambio las moléculas que se encuentran en la superficie de las zonas cristalinas de las fibrillas presentan los rotámeros gauche-trans (figura 10) [40,46,47].

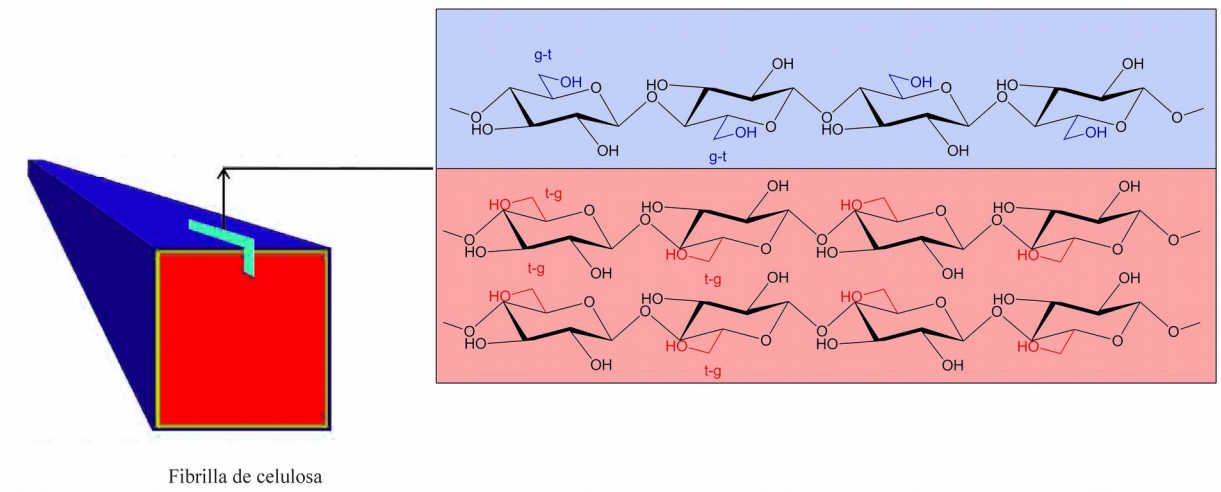


Figura 10: Rotámeros de las unidades de glucosa de la celulosa en la fibrilla.

1.3.1.1. ***Eucalyptus*:**

Las diferentes especies del género *Eucalyptus* son una de las principales fuentes de madera para pulpa kraft a nivel mundial [48]. Por lo tanto, existe una literatura bastante extensa sobre contenido de celulosa en madera de especies de este género de uso en la industria. Los valores reportados de contenido de celulosa en madera se encuentran en un rango amplio que va de 35.5% [49] a 62.5% [50] y abarcan especies como *E. globulus* [49–54], *E. nitens* [49,55,56], *E. urophylla* [57], *E. pillularis* [57], *E. dunnii* [57], *E. grandis* [58], *E. camaldulensis* [59].

Dado que la corteza ha tenido tradicionalmente un uso marginal en la industria y esta ha sido utilizada principalmente como combustible, se encuentran pocos datos reportados de contenido de celulosa para corteza de *Eucalyptus* spp. Los datos reportados se encuentran en el rango del 50 al 56% [60,61].

1.3.1.2. ***Prosopis*:**

Los datos del contenido de celulosa para las especies del generó *Prosopis* spp. son escasos. Se han reportado valores de contenido en madera de 41.8% a 49.4 % para *Prosopis juliflora* (Mesquite) [62–64].

1.3.2. Hemicelulosas:

Las hemicelulosas junto con la celulosa forman los polisacáridos estructurales de la pared celular de las plantas. A diferencia de la celulosa las hemicelulosas son heteropolisacáridos los cuales se encuentran formados por unidades de distintas azucares que pueden ser hexosas, pentosas o ácidos urónicos. Entre las hexosas pueden estar presentes unidades de glucosa, manosa o galactosa y en el caso de las pentosas, xilosa, ramnosa o arabinosa. Los ácidos urónicos presentes en las hemicelulosas son principalmente, ácido glucurónico, ácido galacturónico y ácido 4-*O*-metil glucurónico. El grado de polimerización de las hemicelulosas es mucho menor al de la celulosa con valores que alcanzan las 200 unidades por molécula [39].

En el caso de las hemicelulosas de latifoliadas su proporción varía para diferentes géneros encontrándose en un rango del 20 al 35% en peso, estas son de dos tipos principales los glucuronoxilanos y los glucomananos. Los glucuronoxilanos son los mayoritarios en las latifoliadas y se encuentran en una proporción de 15 al 30%. Están formados por una cadena principal de unidades de D-xilosa unidas por enlaces beta 1→4 glicosídicos. La cadena principal posee ramificaciones de unidades de ácido 4-*O*-metil glucurónico unidas por enlaces alfa 1→2. Las unidades de xilosa pueden estar mono o di acetiladas en el carbono 2 y/o el carbono 3 (Figura 11).

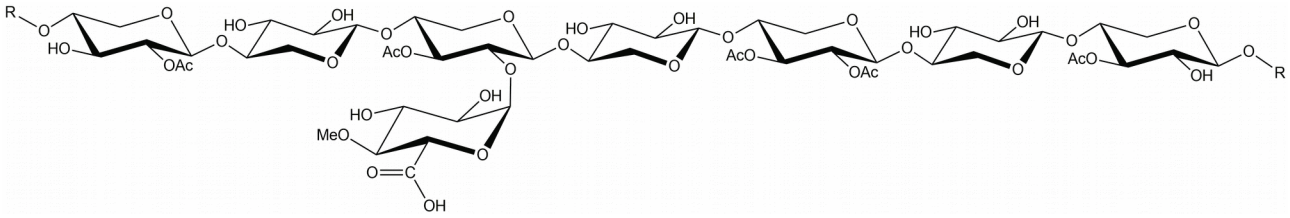


Figura 11: Modelo de estructura de glucuronoxilano de latifoliadas.

El patrón de distribución de los sustituyentes en las latifoliadas es en la actualidad un tema de debate. En alguno de los trabajos se postula que en las latifoliadas la distribución de los grupos acetilos y los ácidos urónicos es homogénea, como ocurre en las coníferas y en plantas como *Arabidopsis thaliana (Brassicaceae*) [65]. Pero por otro lado se ha observado que el patrón de distribución de los diferentes grupos, como los ácidos urónicos, en los xilanos de las latifoliadas no es homogéneo [66,67]. Este patrón heterogéneo de distribución se ha observado para latifoliadas como abedul [68–70], álamo [69] y *Paulownia* spp. (*Paulowniaceae*) [67]. Una de las posibles explicaciones a esta distribución heterogénea es una de las funciones que poseen las hemicelulosas de actuar como interfaces entre la celulosa y la lignina [71]. La distribución no homogénea de los sustituyentes de la cadena principal impide la cristalización de las hemicelulosas. Esto es fundamental para que estas puedan actuar como interface entre la celulosa (la cual es un polisacárido que posee en su mayoría regiones cristalinas) y la lignina, que es un polímero aromático amorfo. En el material lignocelulósico la estructura secundaria que adoptan las moléculas de xilanos es una hélice de dos vueltas (figura 12). Se considera que la molécula de xilano se dispone en relación con la celulosa de modo tal que los grupos hidroxilo más polares, que poseen las unidades del xilano, interactúan con las unidades de glucosa de la celulosa, quedando las regiones con una mayor proporción de grupos acetilo y las ramificaciones de unidades de ácido urónico más alejada de la celulosa (figura 12 y 13) [40]. De este modo la zona menos polar del xilano puede interactuar con la lignina la cual es un polímero menos polar que la celulosa y las unidades de ácido 4-*O*-metil glucurónico quedan accesibles para establecer enlaces éster con los OH fenólicos de la lignina [72,73] . En la figura 13 pueden observarse los posibles enlaces de hidrógeno intramoleculares del xilano entre el hidroxilo del C3 y el oxígeno del anillo piranósico, así como los enlaces de hidrógeno intermoleculares con la celulosa [40].

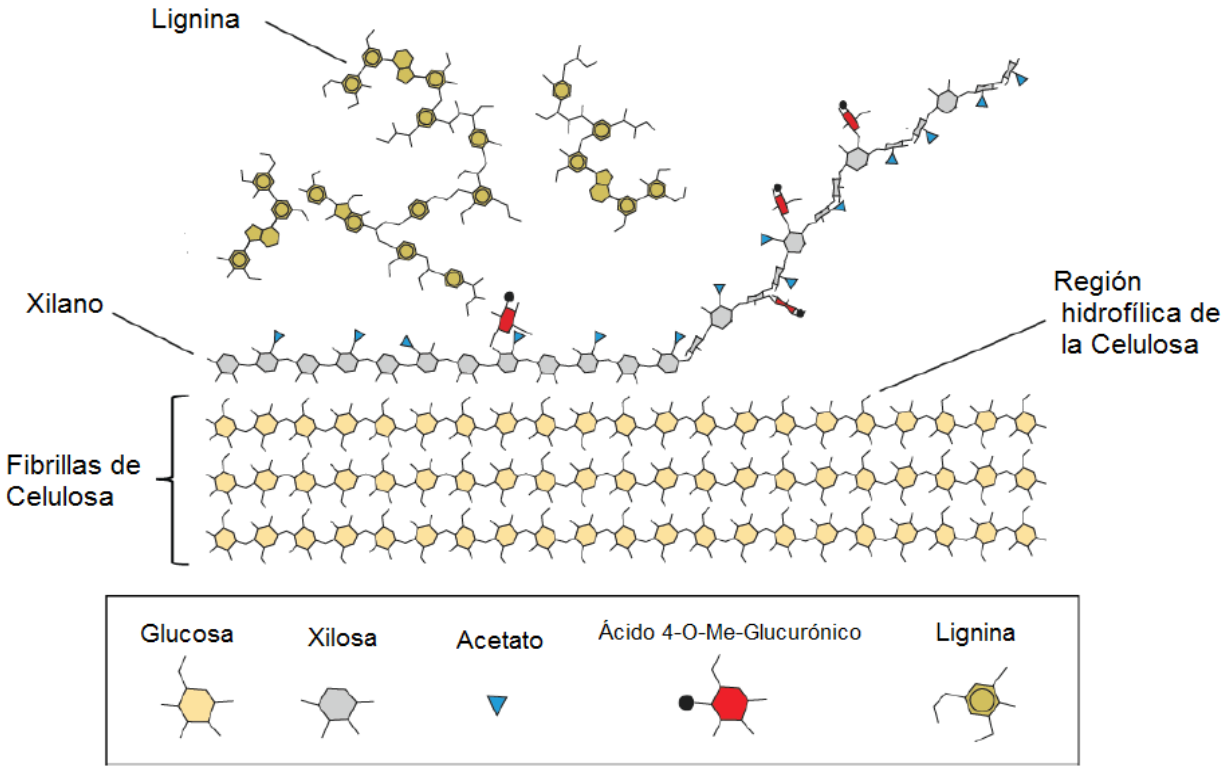


Figura 12: Modelo de interacción entre la celulosa, el xilano y la lignina, adaptado de Simmons [73] .

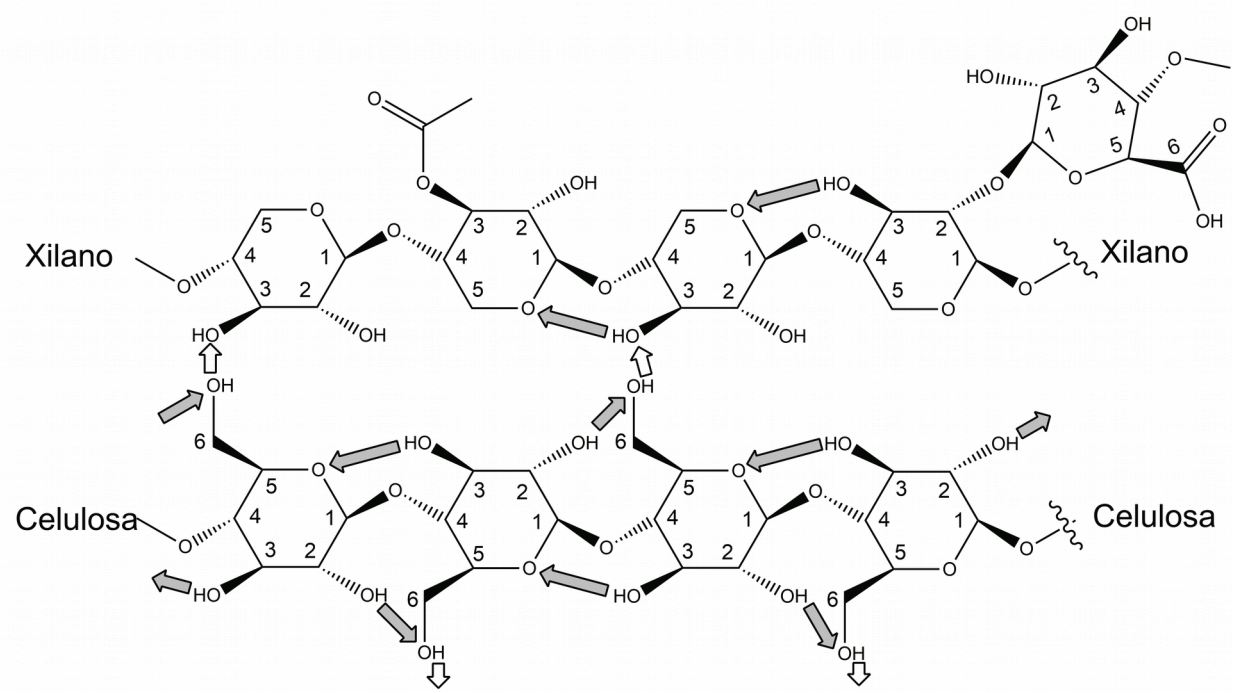


Figura 13: Modelo de interacción entre la celulosa y el xilano. Los enlaces de hidrógeno intramoleculares se indican con flechas grises y los intermoleculares con flechas blancas [40].

Dentro de las hemicelulosas de las latifoliadas, además de los xilanos, se encuentran los glucomananos. Estos componen del 3 al 5 % en peso de la madera. Los glucomanannos son polisacáridos formados por unidades de glucosa y manosa, las cuales se encuentran en una relación de una a dos unidades de β-D-manosa por cada unidad de β-D-glucosa. Estas unidades se encuentran unidas por enlaces 1→ 4 glicosídicos. Las unidades de manosa pueden estar acetiladas en el carbono 2 o 3 (figura 14). Al igual que como ocurre con los xilanos, el patrón de distribución de los acetilos sobre la cadena de glucomananos no es homogéneo [70].

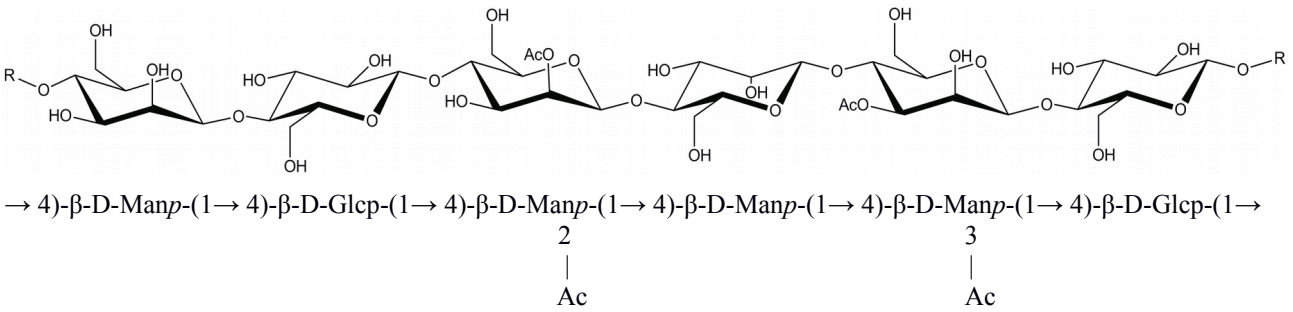


Figura 14: Glucomanano de latifoliadas.

Se considera que algunas de las funciones de las hemicelulosas actuando como interfase entre la lignina y la celulosa es regular el contenido de agua de la pared celular, mantener la porosidad de esta y darle una mayor resistencia. Esto último se ha observado principalmente en plantas mutantes en las cuales se ha logrado disminuir la producción de xilano. En estas plantas, las propiedades mecánicas y de transporte de agua se ven disminuidas, observándose vasos colapsados y plantas de bajo porte [74].

A los efectos de entender como interactúan las hemicelulosas con la celulosa y de este modo comprender mejor sus funciones, se han diseñado modelos en los cuales se efectúa la biosíntesis de celulosa en presencia de hemicelulosas [75]. El principal modelo estudiado es la celulosa bacteriana producida por *Acetobacter xylinum*. Para esto se han probado distintos medios de cultivo en los cuales se estudian las características de la celulosa producida por el *Acetobacter xylinum* en presencia o ausencia de xilanos o glucomananos [75,76]. En presencia de estas hemicelulosas, se ha observado que ellas tienen un marcado efecto en la disposición de las fibrillas de celulosa. Los xilanos y los glucomananos recubren las fibrillas evitando que las fibrillas se aglomeren [75,77]. Así las fibrillas no aglomeradas le dan al material que forman, una mayor flexibilidad evitando la rigidez de este y permitiendo una mejor disposición e interacción entre los distintos componentes de la pared celular [73,78].

1.3.2.1. ***Eucalyptus*:**

El contenido y estructura de las hemicelulosas de las especies de *Eucalyptus* spp. [79,80] han sido estudiadas principalmente en relación al uso de la madera de diferentes especies de

este género en la producción de celulosa kraft [49,58]. Se ha reportado el contenido de hemicelulosas en madera para muchas de las especies de uso en plantaciones forestales como, *E. globulus* [49,51,59], *E. nitens* [49], *E. urophylla* [57], *E. pillularis* [57], *E. dunnii* [57], *E. grandis* [58], *E. camaldulensis* [59]. El rango de valores reportados en el género en el caso de los xilanos se encuentra entre el 11.7% y el 20% [49,51,57–59].

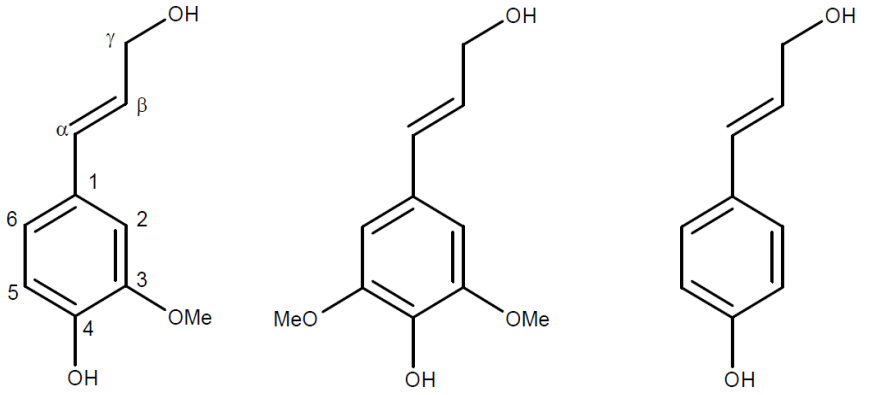
En cuanto a los valores de hemicelulosas en cortezas se han reportado valores para *E. grandis* [81], *E. globulus* [60,61] e híbridos de *E. urophylla* [81,82]. El contenido del principal polisacárido de las hemicelulosas, los xilanos, para la corteza de *Eucalyptus* spp. se encuentra en un rango de 8.6% [81] a 23.7% [60].

1.3.2.2. ***Prosopis*:**

Al igual que ocurre con la celulosa se han reportado muy pocos datos de contenido de hemicelulosas de las distintas especies de *Prosopis* spp. Para el contenido de xilanos se ha reportado un único valor, el cual corresponde a madera de *Prosopis nigra* y es de 12.6% [83].

1.3.3. Lignina:

La lignina es uno de los polímeros de mayor abundancia terrestre luego de la celulosa y puede encontrarse en una proporción del 15 al 35% en la madera [84]. Estructuralmente la lignina consiste en un polímero aromático tridimensional, amorfo y racémico, formado por la polimerización de unidades de fenilpropano, alcohol cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (figura 15), unidas principalmente por enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno [85]. Cuando estos precursores forman parte de la lignina se utiliza una nomenclatura particular para referirse a las unidades aromáticas que componen el polímero. El anillo fenólico proveniente del alcohol p-cumarílico se lo llama p-hidroxifenilo (H), al anillo de 2-metoxifenol proveniente del alcohol coniferílico se lo denomina guayacilo o unidad guayacílica (G) y al anillo de 2,6 dimetoxi fenol proveniente del alcohol sinapílico, se lo llama siringilo o unidad siringílica (S) (figura 15) [84].



Alcohol coniferílico (guayacilo) G

Alcohol sinapílico (siringilo) S

Alcohol p-cumarílico (p-hidroxifenilo) H

Figura 15: Precursores de la lignina.

La lignina en función de la proporción de sus unidades se clasifica como, guayacílica (G), guaiacilo siringílico (GS) o hidroxifenilo guayacilo siringílico (HGS). La lignina tipo G se encuentra principalmente en las coníferas, dado que en ellas la lignina en la madera está formada casi exclusivamente por unidades guayacílicas. Por otro lado, la lignina tipo GS se encuentra compuesta por unidades guayacílicas y siringílicas y es la que mayoritariamente se encuentra en las latifoliadas. La proporción entre unidades G:S puede variar de 10:4 para *Simarouba versicolor* (*Simaroubaceae*) [86] a 10:64 para *Eucalytpus globulus* [87]. El tercer tipo de lignina la HGS es la predominante en los pastos y las plantas herbáceas [88]. Este tipo de lignina no es exclusivo de los pastos, dado que puede encontrarse también en palmeras [89] y la corteza de árboles del género *Quercus* spp. (*Fagaceae*) [90]. La lignina del tipo HG es menos común, aunque puede encontrarse en corteza y la madera de compresión de las coníferas [91,92].

Cuando las unidades de fenilpropano forman parte de la lignina, se utiliza una nomenclatura particular la cual es en parte diferente a la nomenclatura IUPAC. Como se observa en la figura 15 los carbonos del anillo aromático están numerados de 1 al 6. Si se siguiera la nomenclatura IUPAC el numero 1 correspondería al carbono que posee el grupo hidroxilo, pero en la figura 15 el número 1 corresponde al carbono unido al propilo. Estos se deben a que existe una convención para numerar los carbonos del anillo aromático de las unidades que forman la lignina, utilizando la siguiente secuencia, el carbono 1 es el que tiene unida la cadena alifática y a partir de este carbono se numeran los siguientes, de modo tal que si hay un grupo unido éste tenga el número menor. Por ejemplo, si hay un metoxilo unido al anillo aromático como ocurre en la unidad guayacílica este se numera como C3. Los carbonos de la cadena alifática se indican con las letras griegas α, β, γ siendo α el carbono más cercano al anillo aromático (figuras 15 y 16).

Los principales grupos químicos que están presentes en la lignina son, arilo, alquilo, éter, aldehído, cetona, metoxilo e hidroxilo. Dentro de los grupos hidroxilo, estos pueden ser alcoholes primarios, secundarios o fenoles (figuras 16 y 20).

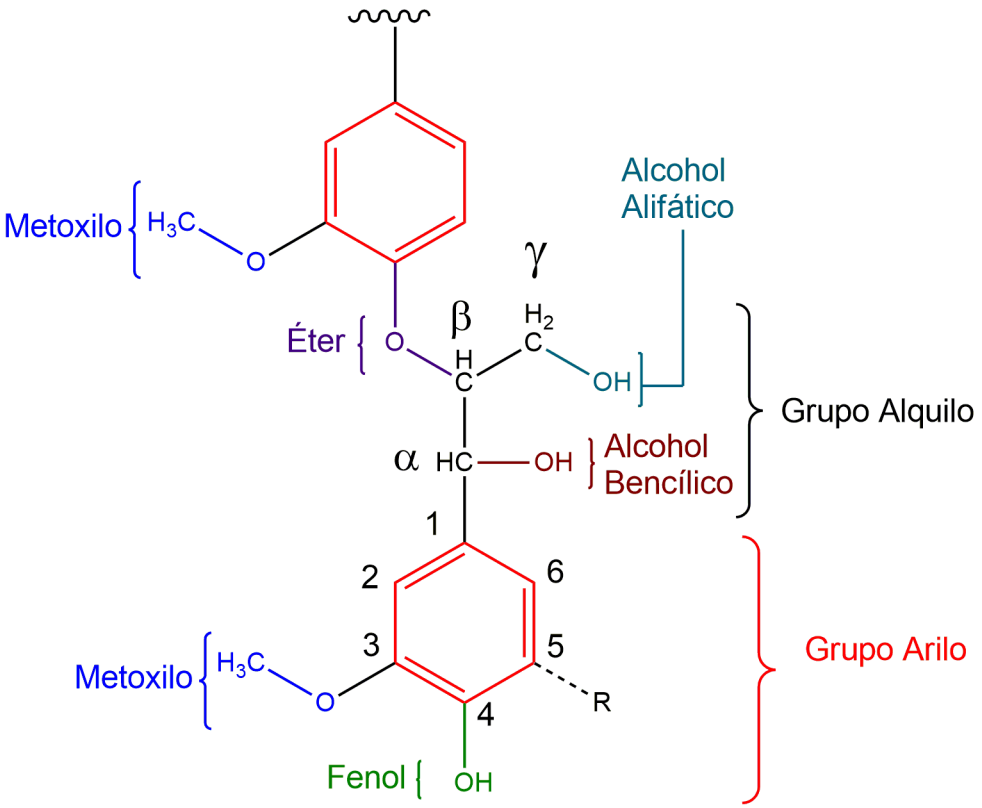
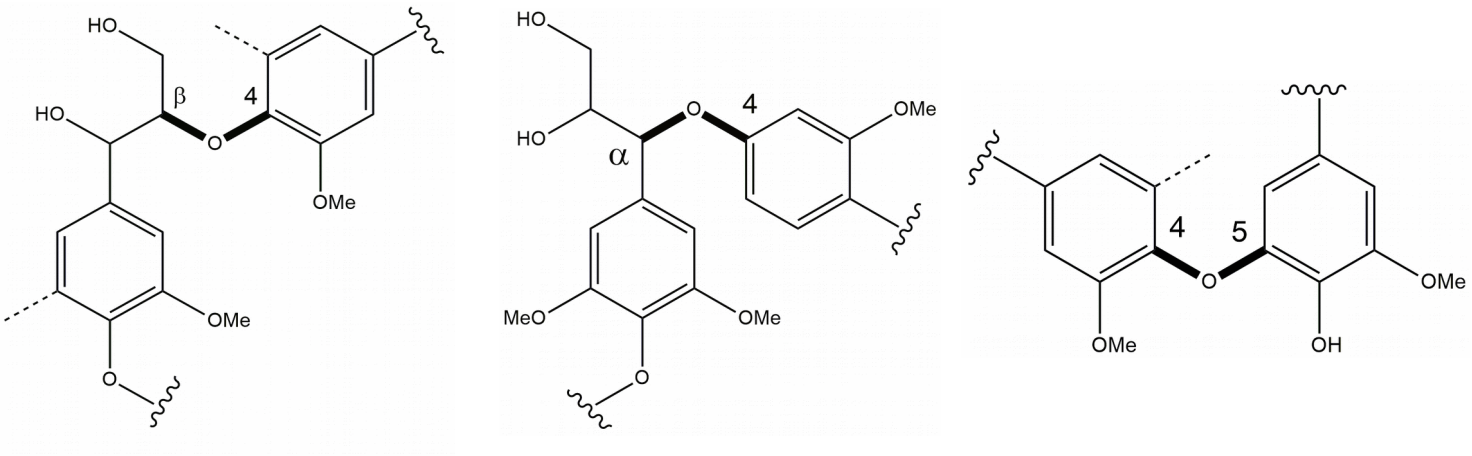


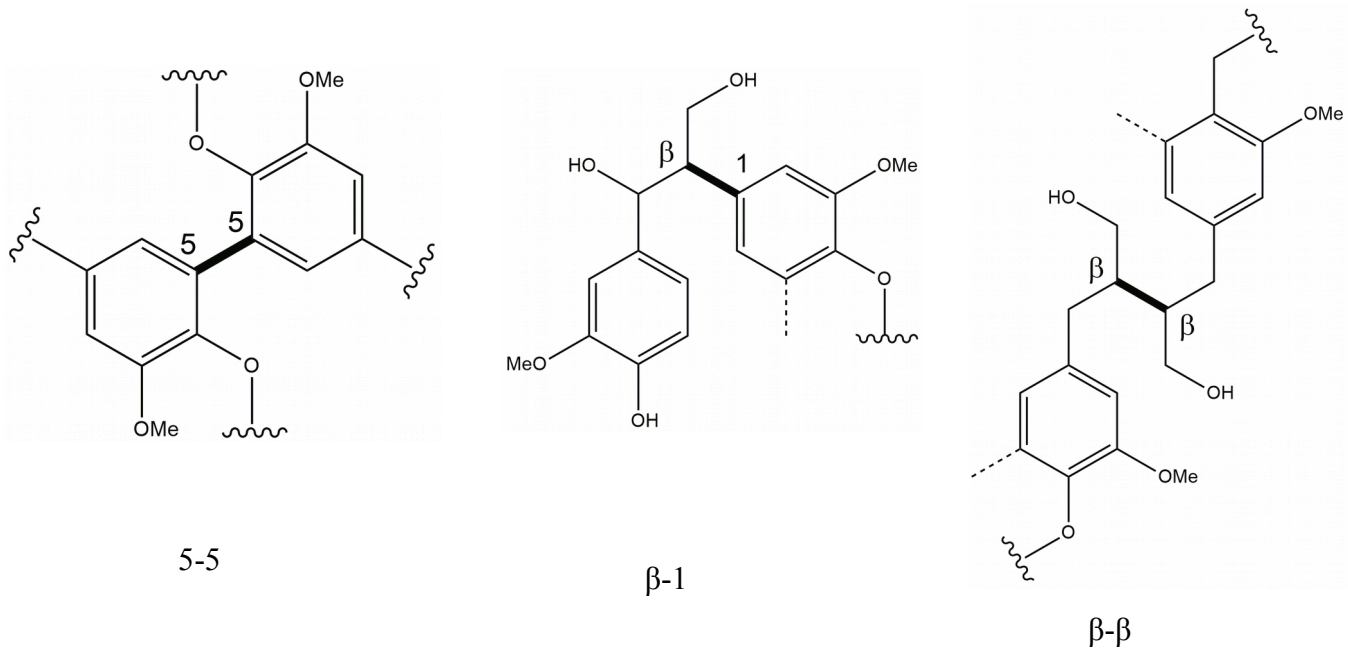
Figura 16: Principales grupos funcionales de la lignina.

La diversidad estructural que puede presentar la lignina entre distintos materiales vegetales no solo se relaciona con la proporción de las unidades que la forman, sino también con los diferentes tipos de enlaces que se pueden establecer entre las unidades. Los principales enlaces de la lignina se ven en las figuras 16 a la 20. Estos son del tipo éter como los enlaces β-*O*-4, α-*O*-4, α-*O*-5 (figura 17 y 19) o del tipo carbono-carbono como los enlaces 5-5, β-5, β-1, β-β (figuras 18 y 19). Dado que puede presentarse más de un enlace entre dos unidades, surge un tercer grupo de enlaces entre los cuales se incluyen aquellos que forman estructuras cíclicas como los que se muestran en la figura 19. Estos pueden formar ciclos de 5 o más átomos. Ejemplo de estructuras cíclicas de 5 carbonos son las que presentan enlaces β-5 y α-*O*-4 (fenilcumarano), β-1 y β-*O*-4 (espirodienona) o β-β y γ-*O*-α (resinol) (figura 19). Ejemplo de estructuras de más de 5 carbonos son el ciclo de 6 de la estructura de benzodioxano en la cual están presentes enlaces β-*O*-4 y α-*O*-5′ (figura 19) y el ciclo de 8 que se forma en la estructura de tipo dibenzodioxocina la cual posee enlaces 5-5, β-*O*-4 y α-*O*-4 (figura 19).



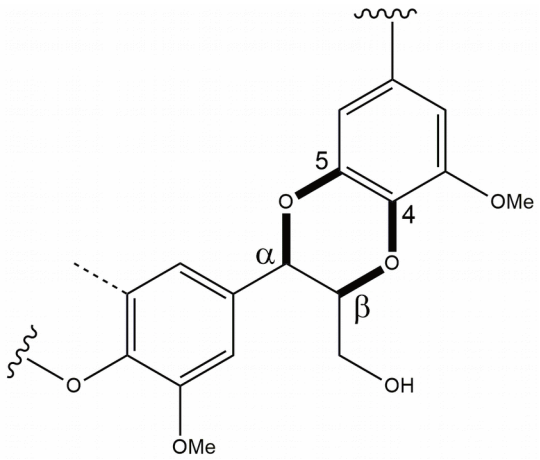
β-*O*-4 α-*O*-4 4-*O*-5

Figura 17: Principales enlaces carbono-oxígeno en la lignina.

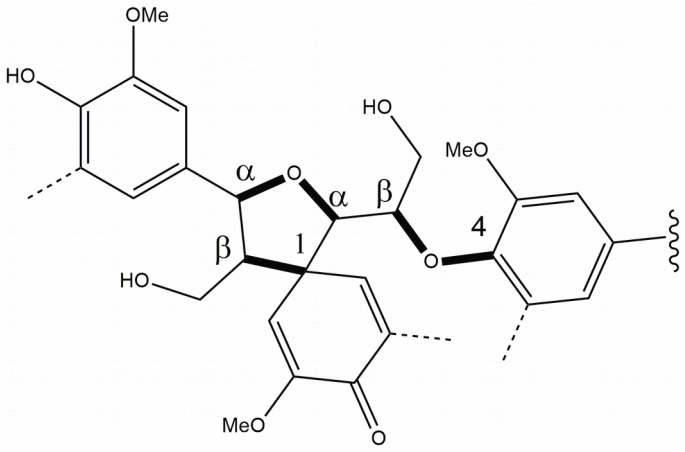


5-5 β-1 β-β

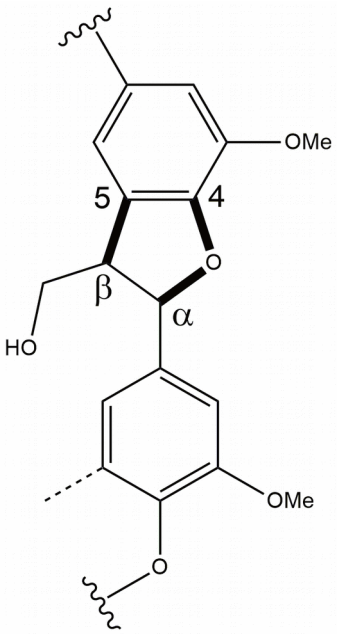
Figura 18: Principales enlaces carbono-carbono en la lignina.



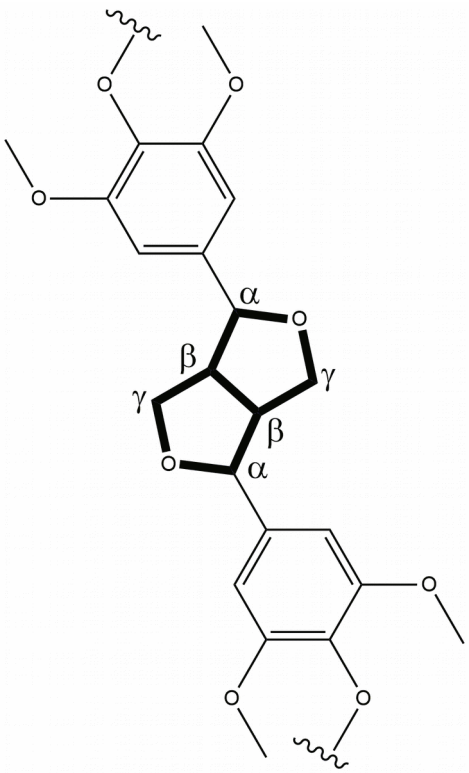
Benzodioxano β-*O*-4 / α-*O*-5



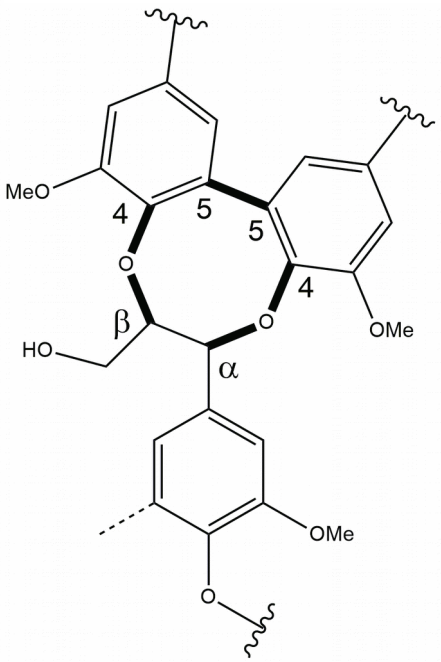
Espirodienona β-1 / α-*O*-α / β-*O*-4



Fenilcumarano
β-5 / α-*O*-4



Resinol β-β / γ-*O*-α



Dibenzodioxocina
5-5, β-*O*-4 y α-*O*-4

Figura 19: Estructuras en la lignina que presentan enlaces carbono-carbono y enlaces carbono-oxigeno.

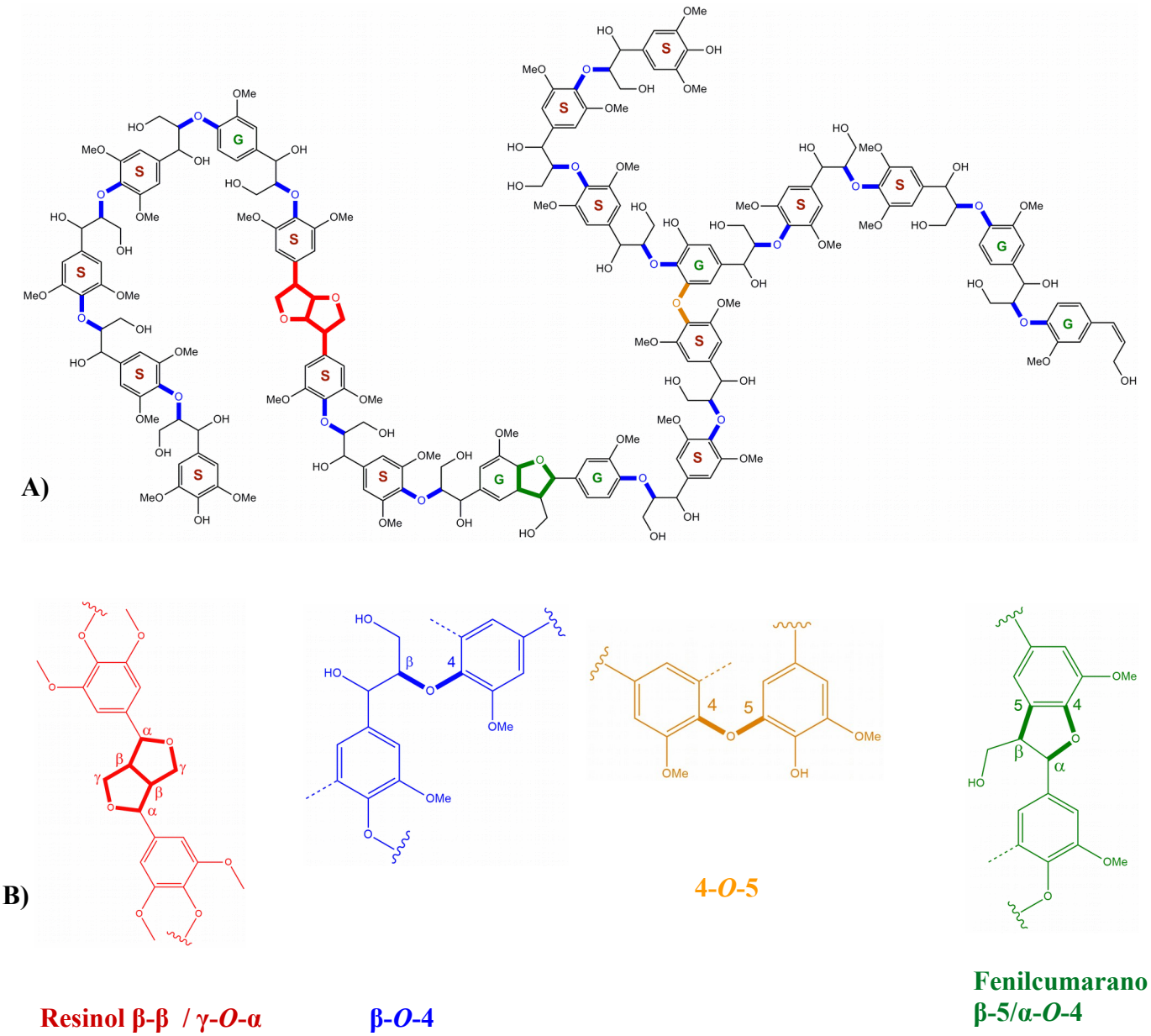


Figura 20: Modelo de estructura de la lignina de álamo y los principales enlaces entre unidades de fenilpropano [93]. Los colores en el modelo (A) corresponden a los enlaces mostrados en (B).

Tabla 1: Energía y frecuencia de los principales enlaces en la lignina de coníferas, latifoliadas y pastos (la frecuencia esta expresada como porcentaje de unidades de fenil-propano) [88,94–96].

Frecuencia de los enlaces				
Enlace	**Coníferas**	**Latifoliadas**	**Pastos**	**Energía de enlace (kcal/mol)**
β-O-4	45-50%	60-80%	69-94%	54-69
β-5	9-13%	3-11%	11-14%	125-128
β-β	2-6%	3-12%	4-15%	82
β-1	1-9%	1-7%	bajo	65-166
4-O-5	3.5-8%	6-9%	-	78-83
5-5	19-27%	3-9%	-	115-118
Dibenzodioxocina	5-7%	0-2%	3-4%	72
Espirodienona	2-3%	3-5%	3-5%	-
OH fenólicos	20-28%	9-20%	11-57%	-

Como puede observarse en la tabla 1 el principal tipo de enlace de la lignina es el β-*O*-4, este es más abundante en las latifoliadas que en las coníferas. La proporción de los distintos tipos de enlaces que presenta la lignina es en general diferente para coníferas que latifoliadas, esto se debe en parte a la proporción de unidades guayacílicas y siringílicas que forman cada una de ellas. Por ejemplo, la lignina de coníferas se encuentra compuesta casi exclusivamente por unidades guayacílicas. Estas poseen un solo grupo metoxilo sobre el anillo aromático el cual se encuentra en el carbono 3, por lo cual el carbono 5 no posee este sustituyente. Al no estar sustituido el carbono 5 por un metoxilo (como sí ocurre en las unidades siringílicas) puede establecer enlaces carbono-carbono como 5-5 o β-5 y éter como α-*O*-5 o 4-*O*-5 con otras unidades. Esto lleva a que la proporción de enlaces 5-5 o β-5 sea mayor en coníferas que en latifoliadas (tabla 1).

Por otro lado, la lignina de las latifoliadas esta formada por unidades guayacílicas y siringílicas, las unidades siringílicas tienen dos metoxilos uno en el C3 y otro en el C5 del anillo aromático. La presencia del grupo metoxilo en el C5 impide que estos carbonos puedan establecer enlaces con otras unidades. Por lo tanto, la proporción de enlaces 5-5 o β-5 es menor en las latifoliadas (tabla 1). Los enlaces carbono-carbono tienen una mayor energía de enlace que los enlaces éter, lo cual hace que la lignina que posee una mayor proporción de enlaces carbono-carbono sea más resistente a la degradación [97]. Estos enlaces tienen una implicancia importante en el procesamiento de materiales que tengan lignina y en los cuales el proceso requiera despolimerizar la lignina (proceso Kraft, pretratamientos en la producción de bioetanol). Dado que, cuanto mayor es el porcentaje de enlaces C-C en la lignina son necesarias condiciones más drásticas para degradarla (por ejemplo, procesos a mayor temperatura o presión) [98]. En el caso del proceso de producción de pulpa Kraft estas condiciones más drásticas producen una mayor degradación de la celulosa y las hemicelulosas, lo cual repercute en un menor rendimiento del proceso [99–101].

1.3.3.1. Enlaces lignina carbohidratos:

Además de los enlaces entre las diferentes unidades de fenilpropano, la lignina presenta enlaces con las hemicelulosas. Estos pueden ser del tipo bencil-éter, bencil-éster, acetálico o fenilglucosídico (figura 21). Los enlaces bencil-éter y fenilglucosídico conectan las unidades de azúcar de las hemicelulosas y los grupos fenólicos o hidroxilo de la lignina. Entre las unidades de ácidos urónicos de los xilanos y los grupos fenólicos o hidroxilo de la lignina pueden estar presentes enlaces éster. Los enlaces acetálicos se producen a partir de grupos carbonilo de la lignina y grupos hidroxílo de las unidades de carbohidrato que forman las hemicelulosas.

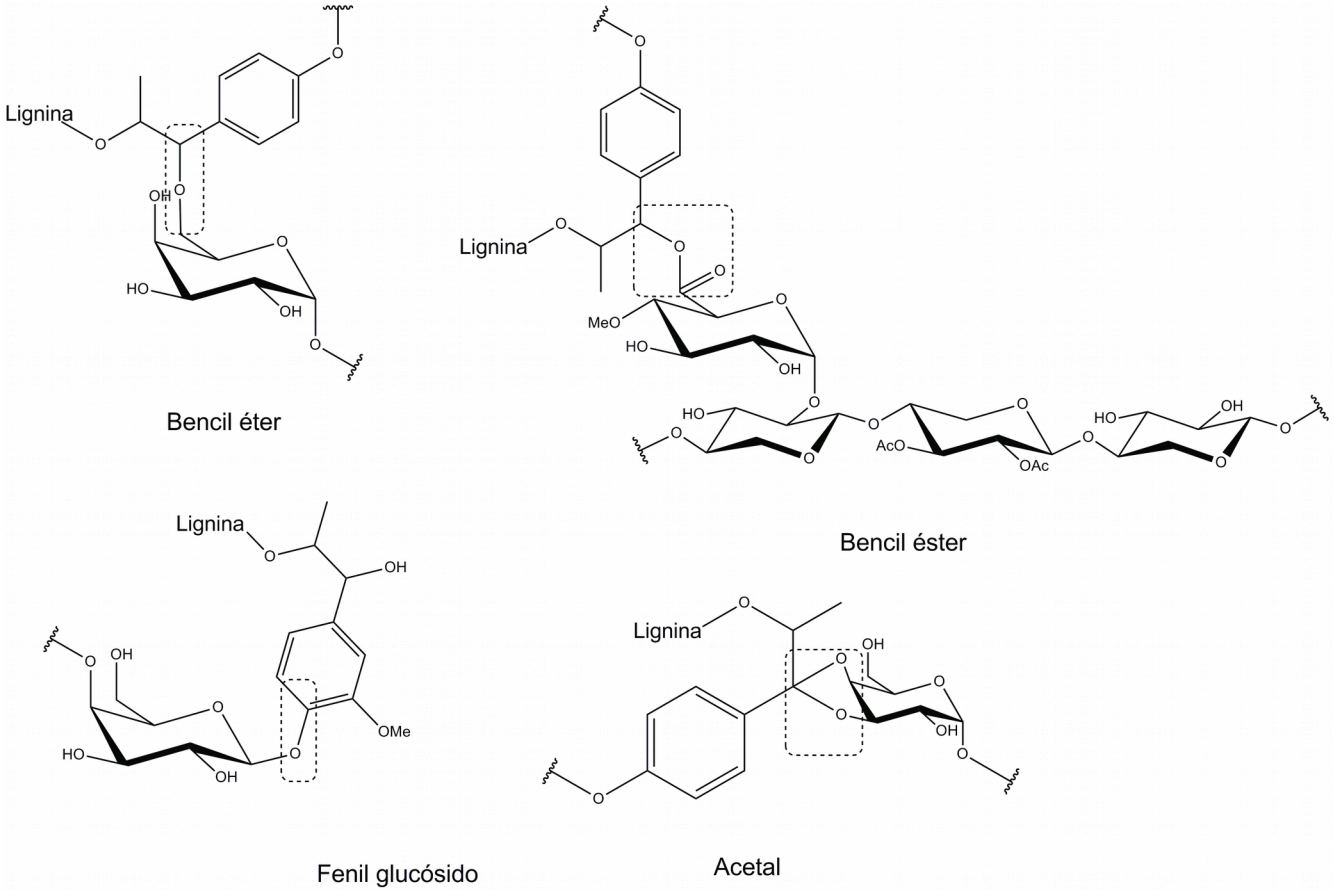


Figura 21: Principales enlaces entre la lignina y las hemicelulosas.

1.3.3.2. Caracterización de la lignina:

Existen una multiplicidad de técnicas que permiten obtener información de las características estructurales de la lignina. Algunas son métodos degradativos como la oxidación con nitrobenceno, oxidación con óxido de cobre o tioacidólisis. Estos métodos consisten en la degradación de la lignina, la derivatización de los productos y el análisis de estos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Aunque los métodos oxidativos permiten determinar la proporción de unidades H, G y S, dado que mantiene la estructura del anillo aromático y el patrón de sustituyentes. Estos tienen la desventaja de requerir varios días de trabajo para el análisis de las muestras [102,103].

Por otro lado, es posible efectuar un estudio más profundo de la estructura de la lignina del material lignocelulósico mediante su extracción y purificación. A partir de la lignina extraída es posible determinar su peso molecular por cromatografía SEC y sus principales grupos químicos, así como los enlaces que presenta mediante técnicas espectroscópicas como FTIR, RMN de carbono 13 y protón. El inconveniente que presentan estas técnicas es que requieren la extracción de la lignina previa a su estudio.

Otras técnicas permiten analizar la estructura de la lignina en el material lignocelulósico sin ser necesaria su extracción. Algunas de estas técnicas son FTIR, RMN de sólidos y pirólisis - cromatografía de gases – espectrometría de masas (Py-GC-MS). En el caso de las dos primeras tiene el inconveniente de la superposición de señales provenientes de los carbohidratos y la lignina lo cual dificulta el análisis de las muestras y la interpretación de los resultados. Por otro lado, la técnica de Py-GC-MS tiene múltiples ventajas entre ellas se encuentra la velocidad de procesamiento de muestras y la posibilidad de utilizar un cromatógrafo de gases para analizar polímeros [104]. La técnica consiste en la descomposición térmica del material a estudiar en el pirolizador, la separación de los productos de la pirólisis en un cromatografo de gases y la identificación de los productos utilizando un espectrómetro de masas. El rango de temperaturas utilizado para estudiar la lignina se encuentra en general entre 450°C y 550°C. A estas temperaturas se descomponen los polímeros que forman el material y se generan productos volátiles. Estos productos de descomposición guardan relación con los monómeros que forman el polímero original. Por ejemplo, en el caso de la celulosa la descomposición de ésta produce compuestos como, furanos, piranos y levoglucosano. En el caso de la lignina los productos de la pirólisis de esta son fenoles cuya estructura está relacionada con las unidades de fenilpropano que forman la lignina. Los fenoles obtenidos en la pirólisis de la lignina mantienen los sustituyentes que posee el anillo aromático cuando forma parte de ésta. Por lo tanto, al pirolizar la lignina se obtienen a partir de las unidades guayacílicas compuestos como el guayacol, 4-vinilguayacol o eugenol, todos los cuales poseen un anillo aromático de 2-metoxifenol (figura 22).

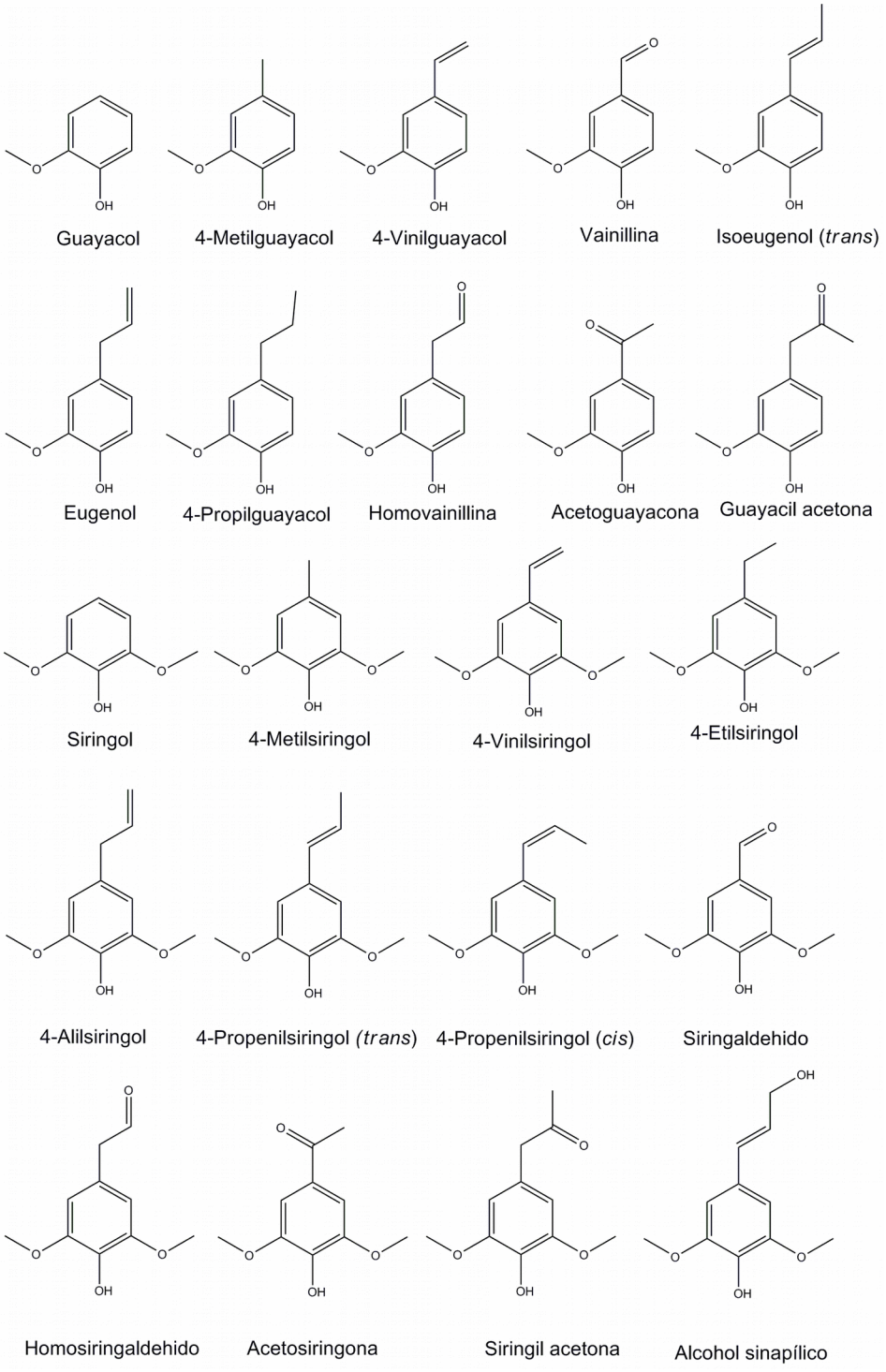


Figura 22: Productos de la pirólisis de la lignina.

En el caso de las unidades siringílicas de la lignina algunos de los compuestos que se obtienen por pirólisis de esta son el siringol, 4-metilsiringol, 4-alilsiringol (figura 22). Todos los compuestos derivados de la pirólisis de las unidades siringílicas tienen en común el anillo aromático de 2,6-dimetoxifenol. La abundancia relativa de los distintos derivados de los monolignoles

determinados por Py-GC-MS, esta directamente relacionada a la proporción de estos en la lignina nativa. Cuando las muestras de lignina son analizadas por esta técnica se obtienen los mismos valores que los obtenidos con métodos de oxidación por vía húmeda como nitrobenceno [105,106] o tioacidólisis [107,108].

Una de las ventajas más importantes que posee la técnica de Py-GC-MS es que permite el análisis de la composición de la lignina sin ser necesaria la extracción y purificación de la misma, como ocurre con otras técnicas como la de resonancia magnética nuclear. Sumado a lo anterior el método es muy rápido en comparación con otras técnicas de análisis de lignina, dado que la pirólisis ocurre en pocos segundos y el tiempo empleado en cada muestra es el implicado en la separación cromatográfica.

1.3.3.3. ***Eucalyptus*:**

La lignina de la madera de las especies del género *Eucalyptus* se encuentra en una proporción del 21.9% (*E. globulus*) [49] al 31.5% (*E. urophylla*) [57] y esta formada por unidades guayacílicas y siringílicas. El rango de la relación entre unidades guayacílicas y siringílicas S/G va desde 2.3 para *E. grandis* [109] a 6.4 para *Eucalyptus globulus* [87,99]. Los principales enlaces que forma la lignina de los *Eucalyptus* spp. son β-*O*-4, β-β y β-5. Para los enlaces β-*O*-4 se han reportado valores de frecuencia de 46% para *E. globulus* [110] a 80.7% para *E. grandis* [111]. En el caso de los enlaces β-β el rango reportado de frecuencia de estos se encuentra entre el 10% para *E. globulus* [110,112] e híbridos de *E. urophylla x E. grandis* [113] a 16% para *E. grandis* [111]. Los enlaces que siguen en frecuencia son β-5 con valores de 2.2% para *E. globulus* [107] a 5.5% para híbridos de *E. urophylla x E. grandis* [113].

Los datos reportados para lignina en corteza, muestran que la proporción de esta en la corteza es menor que en madera estando por lo general por debajo del 20% [60,61,81,82,114], con un rango que va de 11.6% para *E. botryoides* [114] a 26.7% para *E. resinifera* [114]. Los datos de estructura de lignina de corteza son escasos, encontrándose reportes de valores comparativos de estructura de lignina para corteza y madera de *E. globulus* [115]. Las características comparativas de la lignina de corteza y madera para estas especies son las siguientes, la corteza posee una menor proporción de enlaces éter (β-*O*-4) que la madera y una mayor proporción de enlaces carbono - carbono como β-β y β-5, a su vez en cuanto a la relación entre unidades siringílicas y guayacílicas, la madera posee una relación S/G mayor que la corteza.

1.3.3.4. ***Prosopis*:**

Al igual que ocurre con los otros componentes, tanto de la madera como de la corteza, se han reportado pocos valores de contenido de lignina para especies de *Prosopis* spp. Los valores de

contenido de lignina reportados son para madera de *Prosopis juliflora* (mesquite) [62] y para *Prosopis nigra* [83], los cuales se encuentran en un rango de 15 a 33%. En cuanto a la estructura de la lignina solo se encuentra un valor reportado de relación S/G para el género *Prosopis* spp., el valor reportado es de 1.2 y corresponde a madera de *Prosopis kuntzei* [116].

1.3.4. Extractivos:

Además de la celulosa, las hemicelulosas y la lignina, tanto la madera como la corteza contienen extractivos. Estos incluyen una muy amplia variedad de compuestos como terpenos, ácidos grasos, ácidos resínicos, alcaloides, fenoles, taninos, azúcares y polisacáridos de reserva [117,118]. El contenido total de extractivos varia bastante entre la madera y la corteza [119]. El rango para la madera va del 1 al 6% para las maderas provenientes de regiones templadas, aunque para maderas de regiones tropicales o subtropicales puede llegar al 30% [119–123]. En el caso de la corteza el rango es mayor, de 10 a 40% [59]. Al tener alto contenido de extractivos, las cortezas han sido muy estudiadas como posible fuente de compuestos de alto valor agregado [124–126]. Dentro de los compuestos hidrodrofílicos se han reportado elagitaninos, acido gálico y elágico, así como también los derivado metilados y glicosilados del ácido gálico y elágico. También han sido reportados flavonoides y proantocianidinas poliméricas [124–129]. Dentro de los extractivos se pueden encontrar además de estos compuestos hidrosolubles otros liposolubles. Entre los compuestos liposolubles se han descrito compuestos triterpénicos, fitosteroles, ácidos grasos y lignanos [125,127,129–132] .

Los metabolitos presentes en la madera y la corteza incluyen compuestos que son sintetizados como sustancias de reserva, este es el caso de mono o disacáridos (glucosa, fructosa, sacarosa) o polisacáridos (amilosa, amilopectina).

Además de sustancias de reserva los extractivos están formados por compuestos que solos o combinados ejercen un rol de protección del árbol contra el ataque de insectos, hongos u otros agentes biológicos [133–138]

1.3.4.1. ***Eucalyptus*:**

En el caso de los extractivos de las diferentes especies del género *Eucalyptus*, el contenido de estos puede ser muy variable. Este puede ir desde 1.3% para muestras de bajo contenido de extractivos en *Eucalyptus bosistoana* [139] a más de 30% para *Eucalyptus sideroxylon* [120]. Algunos de los grupos de compuestos identificados en extractos lipofilicos (figura 23) son terpenos, ácidos grasos, esteroles, alcoholes grasos y fenoles [140,141,150,142–149]. En cuanto a la abundancia relativa, el grupo más abundante de compuestos son los triterpenos y en particular dentro de estos el compuesto más abundante en los extractos lipofílicos es el sitosterol o los esteres de ácidos grasos del sitosterol [140,142,144–146,149].

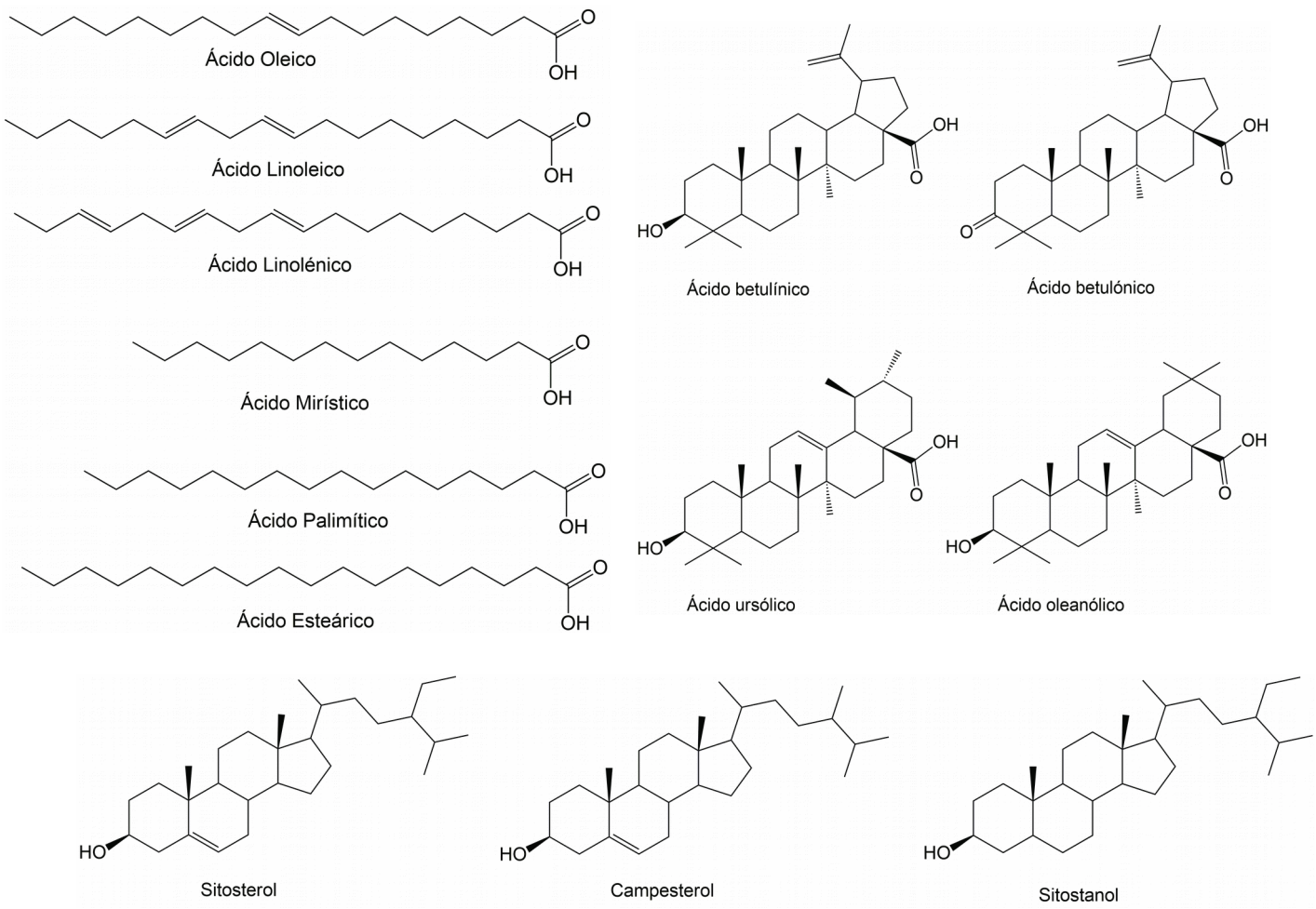


Figura 23: Compuestos identificados en extractos lipofílicos de *Eucalyptus* spp.

En el caso de los compuestos hidrofílicos se han identificado compuestos fenólicos como ácido gálico y elágico (figura 24), así como sus derivados glicosilados [148,151–153], flavonoides como la catequina, quercetina o taxifolina, así como flavonoides glicosilados [148] y azúcares como glucosa, fructosa y sacarosa [154].

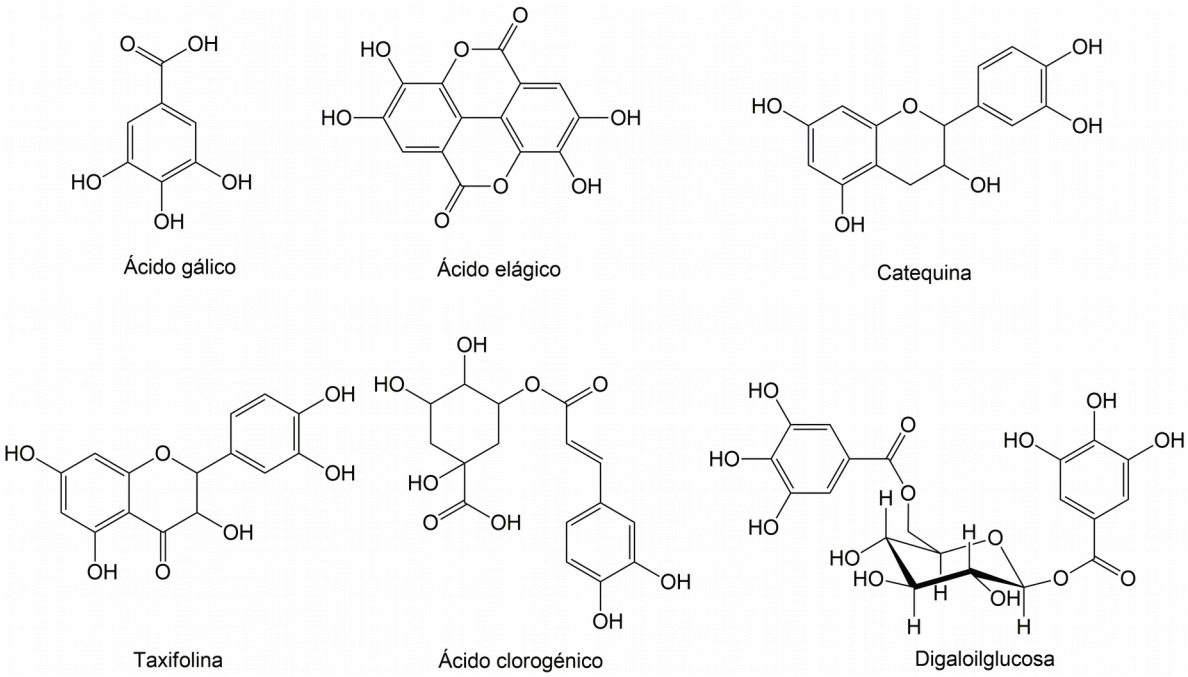


Figura 24: Compuestos hidrofílicos en *Eucalyptus* spp.

1.3.4.2. ***Prosopis*:**

En particular en el caso de las especies del género *Prosopis* spp. se encuentran reportados una amplia variedad de extractivos como, alcaloides [155–159], flavonoides [160,161], polifenoles [162], sesquiterpenos, flavonoides glicosilados [163], ácidos grasos [158], ácidos resínicos [161] y esteroles [164,165]. Es conocida la actividad farmacológica de los extractos de las especies de este género, dado que extractos de las hojas, corteza o raíces de distintas especies del género *Prosopis* spp. son utilizados en la medicina popular por diferentes culturas en África, América y Asia como antiparasitario, desinfectante, antinflamatorio y antidiabético [158,166,167].

1.3.4.2.1. Alcaloides en *Prosopis*:

Uno de los grupos de compuestos encontrados en diferentes especies del género *Prosopis* son los alcaloides. La estructura de los alcaloides reportados en este género presenta varias características comunes entre ellos [156,159,168–174]. Los alcaloides hasta ahora reportados presentan un anillo piperidínico trisustituido en C-2, C-3 y C-6 (figura 25). El patrón de sustitución del anillo piperidínico es similar dado que en todos los alcaloides se observa un carbono unido a C-2, un oxígeno en C-3 y una cadena alifática en C-6. En los alcaloides presentes en *Prosopis* el anillo piperidínico puede ser el único heterociclo, como ocurre en la julifloridina [159], prosopina, prosopinina [168], isoprosopinina, prosofillina, prosafrina o prosafrinina [169] (figura 25). Estos

alcaloides presentan generalmente el mismo patrón de sustitución en C-2 y C-3, un metilo en C-2 y un hidroxilo en C-3. Los alcaloides que presentan estos grupos son la julifloridina aislada de *Prosopis juliflora* (*Fabaceae*) [159], así como la prosafrina y la prosafrinina aisladas de *Prosopis africana* (*Fabaceae*) (figura 25) [169]. Otra característica que comparten los alcaloides que poseen solo un anillo piperidínico como heterociclo es la presencia de una cadena alifática de 12 carbonos unida a C-6. Esta cadena puede tener un grupo carbonilo en C-7' como ocurre en la isoprosopinina, en C-10' (prosofillina, prosafrinina, prosopinina) o en C-11'.

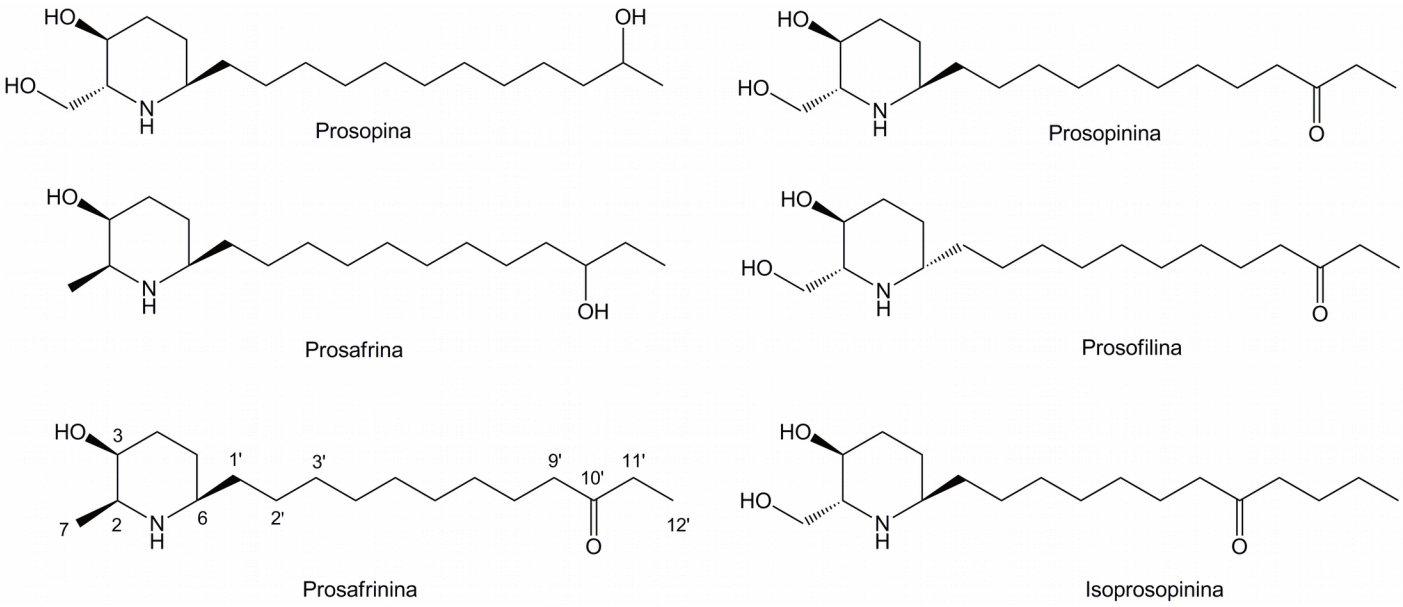


Figura 25: Alcaloides piperidínicos aislados de *Prosopis*.

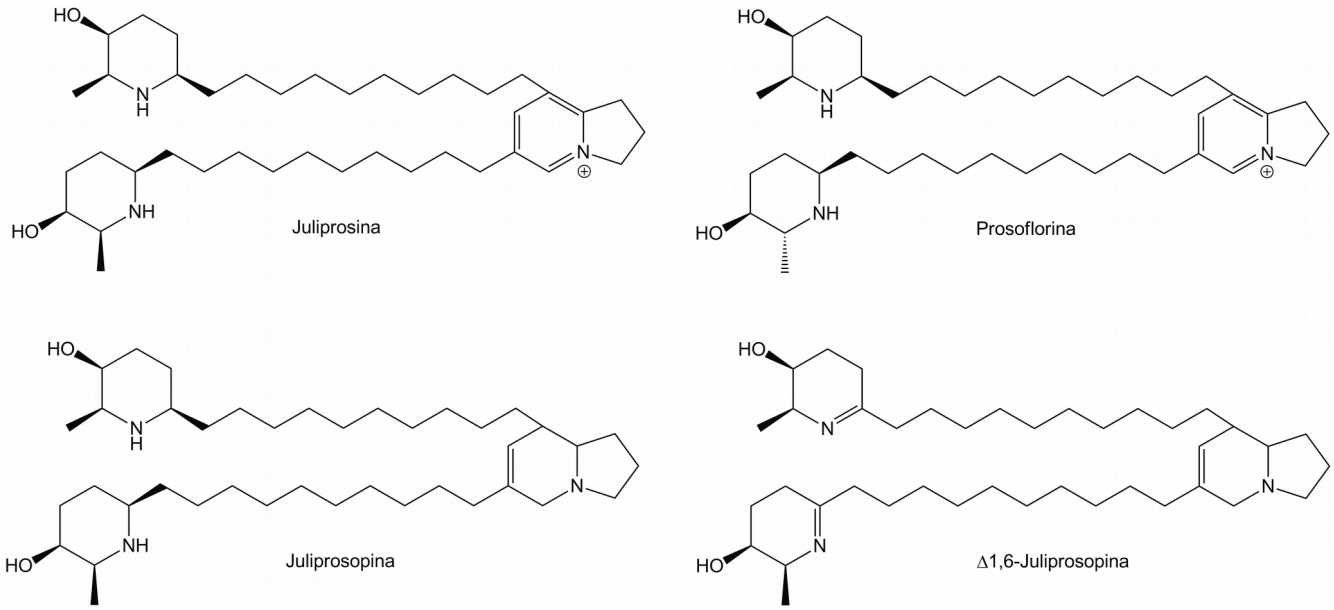


Figura 26: Alcaloides indolizidínicos aislados de *Prosopis*.

Un segundo grupo de alcaloides que presentan los *Prosopis* son aquellos que además del anillo piperidínico poseen un anillo indolizidínico, como ocurre en la juliprosopina, prosoflorina y juliprosina (figura 26) [156,157,159,170,174,175]. Estos alcaloides presentan un patrón similar de sustitución en el anillo piperidínico, dado que poseen un metilo en C-2, un hidroxilo en C-3 y una cadena alifática unida a C-6. Esta cadena alifática, en todos los casos posee 10 carbonos y los une con el anillo indolizidínico (figura 26).

Se ha observado que los alcaloides aislados de los *Prosopis* presentan actividad farmacológica. Esta actividad se ha identificado principalmente en alcaloides indolizidínicos, los cuales pueden actuar como antimicrobianos, antifúngicos, antiparasitarios, e inhibidores del crecimiento de las plantas [157,166,176,177]. Por otro lado, estudios de toxicidad indican que algunos de los alcaloides indolizidínicos presentan efectos neurotóxicos para el ser humano y los animales, dado que provocan daño mitocondrial y la formación de vacuolas en el citoplasma de las células nerviosa [175].

1.4. Justificación del trabajo:

Para lograr la sustitución del petróleo como materia prima por biomasa es necesario desarrollar tecnologías que permitan elaborar productos similares o que cumplan las mismas funciones, con similares costos de producción y por otro lado se deberían obtener productos en iguales volúmenes a los derivados del petróleo.

Uno de los mayores desafíos que presenta el desarrollo de estas nuevas tecnologías es la amplia variabilidad que presentan los diferentes tipos de biomasa. Esto que aparentemente puede parecer una desventaja, pues requiere desarrollar tecnologías que se adapten a cada biomasa, es una gran oportunidad dado que permite buscar la biomasa más adecuada para producir un determinado producto.

En particular, la biomasa vegetal es muy diferente y en ella se incluyen desde los residuos agrícolas hasta residuos de la industria forestal y suelen poseer características particulares debido a su composición química. Por lo expuesto anteriormente, el posible aprovechamiento de la biomasa como materia prima requiere de la previa caracterización minuciosa de todos sus componentes de tal manera de poder conocer y evaluar la posibilidad de obtener los productos deseados.

En el presente trabajo de tesis, se estudiaron dos especies de *Eucalyptus*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus dunnii,* así como un híbrido de estas dos especies. Esta elección se fundamenta en que en la actualidad son las dos especies más plantadas en el país con destino a la obtención de pulpa de celulosa [6]. Por lo cual estos bosques son los que producen el mayor volumen de residuos forestales del país.

Por otro lado, se trabajó con dos especies del monte nativo, *Prosopis affinis* y *Prosopis nigra*, cuyas muestras fueron provistas por el INIA en el marco de un proyecto de bioprospectiva, orientado a la valorización de la flora arbórea nativa del país. Las dos especies se seleccionaron

considerando que ambas se encuentran adaptadas al clima y suelos del país y podrían ser utilizadas en plantaciones comerciales con distintos objetivos, [17] como proveer madera de calidad, frutos para el alimento de animales, favorecer el desarrollo de actividades de silvopastoreo, así como favorecer la recuperación de suelos degradados [178].

Objetivos

2. Objetivo general:

Obtención y caracterización de la lignina y de compuestos de alto valor agregado a partir de biomasa lignocelulósica .

2.1.Objetivos específicos:

1. Determinar el contenido y estructura de lignina de corteza de *Prosopis affinis* y *Prosopis nigra*.
2. Obtención y estudio de metabolitos secundarios de corteza de *Prosopis nigra, Prosopis affinis*.
3. Determinar el contenido y estructura de lignina de corteza de híbridos interespecíficos de interés industrial de *Eucalyptus*.
4. Determinar el contenido y estructura de hemicelulosas de corteza de híbridos interespecíficos de interés industrial de *Eucalyptus.*

Materiales y métodos

3. Materiales y métodos:

3.1. Material utilizado:

3.1.1. *Prosopis:*

Las muestras utilizadas de *Prosopis affinis* y *Prosopis nigra* consistieron en 25 muestras de corteza. Los orígenes de las muestras pueden observarse en la tabla 2. Estas fueron brindadas por el Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria (INIA) en el marco del proyecto del Fondo Competitivo Interno L4 FO-21-0-00 "De la bioprospección a la biorrefinería: Desarrollo de estrategias para la valorización de la flora arbórea nativa del Uruguay"

Tabla 2: Orígenes de las muestras utilizadas.

Muestra	Especie	Departamento	GPS-S	GPS-W
1	*Prosopis nigra*	Paysandú	S 32º 06' 16.6"	W 58º 07' 16.0"
2	*Prosopis nigra*	Paysandú	S 32º 06' 15.2"	W 58º 07' 20.1"
3	*Prosopis affinis*	Paysandú	S 32º 05' 03.7"	W 58º 07' 04.1"
4	*Prosopis affinis*	Paysandú	S 32º 05' 11.9"	W 58º 07' 03.2"
5	*Prosopis nigra*	Rio Negro	S 32º 52' 54.0"	W 58º 02' 46.1"
6	*Prosopis nigra*	Rio Negro	S 32º 52' 56.0"	W 58º 02' 38.8"
7	*Prosopis nigra*	Rio Negro	S 32º 52' 58.1"	W 58º 02' 38.7"
8	*Prosopis affinis*	Soriano	S 33º 21' 04.7"	W 58º 06' 52.6"
9	*Prosopis affinis*	Soriano	S 33º 21' 07.6"	W 58º 06' 53.8"
10	*Prosopis affinis*	Soriano	S 33º 27' 38.5"	W 58º 20 '02.9"
11	*Prosopis nigra*	Soriano	S 33º 30' 21.1"	W 58º 19 '12.5"
12	*Prosopis nigra*	Soriano	S 33º 30' 30.4"	W 58º 19' 12.6"
13	*Prosopis affinis*	Colonia	S 34º 09' 33.4"	W 58º 05' 22.6"
14	*Prosopis affinis*	Colonia	S 34º 09' 34.3"	W 58º 05' 21.6"
15	*Prosopis affinis*	Colonia	S 34º 13' 49.9"	W 57º 57' 30.4"
16	*Prosopis affinis*	Canelones	S 34º 29' 51,5"	W 56º 22' 13,8"
17	*Prosopis affinis*	Tacuarembó	S 31º 53´ 57.1´´	W 55º 44´11.6´´
18	*Prosopis affinis*	Tacuarembó	S 31º 52´ 31.8´´	W 55º 44´29.7´´
19	*Prosopis nigra*	Artigas	S 30°26' 22.6"	W 57°46' 01.3"
20	*Prosopis affinis*	Artigas	S 30°35' 26.4"	W 57°48' 26.0"
21	*Prosopis affinis*	Bella Union	S 30° 28' 45.1"	W 57° 45' 25.9"
22	*Prosopis nigra*	Bella Union	S 30° 28' 56.8"	W 57°47' 37.7"
23	*Prosopis affinis*	Paysandu	S 32º 22' 49.3"	W 58º 03' 24.5"
24	*Prosopis affinis*	Paysandu	S 32º 22' 22.7"	W 58º 03' 14.3"
25	*Prosopis affinis*	Soriano	S 33° 29' 57"	W 58° 19' 18"

3.1.2. *Eucalytpus*:

Las muestras de *Eucalyptus* (*Myrtaceae*) consistieron en corteza de *Eucalyptus dunnii*, *Eucalyptus grandis* y un híbrido de estas especies. Estas fueron proporcionadas por la empresa UPM Forestal Oriental y provienen de plantaciones efectuadas con el objetivo de producir madera para la producción de pulpa kraft. Las muestras provienen de árboles de 10 años plantados en el departamento de Río Negro en las siguientes coordenadas, latitud: S 32° 27' 13.32", longitud: W 57° 6' 29.65".

3.2. Determinación de la composición química de corteza de *Prosopis affinis, Prosopis nigra, Eucalyptus dunnii, Eucalyptus grandis, híbrido de E. grandis x E. dunnii*:

3.2.1. Obtención de corteza libre de extractivos:

La obtención de corteza libre de extractivos se efectuó siguiendo la norma Tappi (T 264 cm-07) [179].

3.2.2. Determinación del contenido de lignina:

Para obtener el contenido de lignina total se determinó el contenido de lignina soluble e insoluble en ácido. El contenido de lignina soluble se determinó utilizando el método de Ehrman [180]. Para determinar el contenido de lignina insoluble se utilizó el método estándar, NREL/TP-510-42618 [181] con modificaciones. Las modificaciones al método NREL/TP-510-42618 [181] fueron las siguientes. Las muestras de corteza libre de extractivos se hidrolizaron en dos etapas. En la primera 500 mg de material se trataron con 5mL de H_2SO_4, 72% a 30°C por 1 hora. En la segunda etapa de la hidrólisis la solución de ácido sulfúrico se diluyo a 4% y se colocó en una autoclave a 121°C por 1 hora. En lugar de efectuar la hidrólisis en tubos resistentes a la presión como en el método estándar se colocaron las muestras en matraces Erlenmeyer cubiertos con papel de aluminio. La solución se filtró utilizando crisoles filtrantes de placa de vidrio sinterizado, el sólido se lavó con agua destilada y seco a 105°C. El residuo seco se pesó para la cuantificación gravimétrica de la lignina insoluble.

3.2.3. Determinación del contenido de carbohidratos:

Para la determinación del contenido de carbohidratos se utilizó el método estándar NREL/TP-510-42618 [181] con modificaciones. Las modificaciones consistieron en que al utilizar matraces Erlenmeyer, en lugar de los tubos resistentes a la presión en la etapa de hidrólisis, fue necesario adicionar un estándar interno. Este estándar consistió en 2 mL de inositol (20 mg/mL). Los carbohidratos se cuantificaron utilizando un equipo Shimadzu Prominence HPLC equipado con un detector de índice de refracción RID-10A. La columna utilizada fue una Supelcogel Pb (30 cm, 7,8 mm), equivalente a la Biorad Aminex HPX-87P utilizada en el método NREL/TP-510-42618 [181]. Los cromatogramas se efectuaron inyectando 20 μL de muestra, con agua Milli-Q como fase móvil, flujo de 0.5mL/min y temperatura del horno 85°C en corridas de 30 minutos.

3.2.4. Determinación del contenido de acetilos en hemicelulosas:

Para la determinación del contenido de acetilos se siguió el método estándar, NREL/TP-510-42618. Este se determinó inyectando 20 μl del hidrolizado ácido en el HPLC utilizando una columna Supelcogel C-610H. La fase móvil utilizada fue ácido sulfúrico 0.0025 M y las corridas se efectuaron por 30 minutos con un flujo de 0.5 mL/min a una temperatura de 35°C.

3.2.5. Determinación del contenido de cenizas:

El contenido de cenizas se determinó en corteza libre de extractivos utilizando el método estándar NREL/TP-510-42622 [182].

3.3. Caracterización de la lignina mediante Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masa:

La caracterización de la estructura de la lignina se efectuó utilizando la técnica de pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas. Las muestras de corteza se molieron hasta 1mm de partícula y se peletizaron para su pirólisis. Estas se pirolizaron en un pirolizador PYROJECTOR II (SGE) acoplado a un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard HP 5890 II plus conectado a un espectrómetro de masas Hewlett-Packard HP 5971. Las temperatura de pirólisis fue de 450°C y los productos de la pirólisis se separaron en una columna OPTIMA 1701 (Macherey-Nagel, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm de espesor de film). Las condiciones de cromatografía fueron las siguientes, helio como gas carrier, flujo 1mL/min, split 1:20, una temperatura del inyector de 250°C temperatura inicial 45°C por 4 minutos, un incremento de 4°C/min hasta 240°C y luego un incremento de 25°C/min hasta 280°C manteniendo esta temperatura por 5min. La línea de transferencia entre el GC y el espectrómetro de masa se mantuvo a 290°C. El espectrómetro operó

en modo de impacto electrónico a 70 eV y una temperatura de 180°C. Los productos de la pirólisis se identificaron utilizando las bibliotecas de espectros de masa NIST, Wiley y datos de literatura [183–186].

Las áreas molares se calcularon para cada compuesto, dividiendo el área de los picos entre el peso molecular respectivo [108,187–191].

3.4. Extracción de lignina de *Eucalytpus* spp.:

La extracción de la lignina se efectuó utilizando dioxano ácido siguiendo el método de Gellerstedt [192]. Para esto 10 gr de una muestra de corteza se extrajo inicialmente con acetona en un equipo soxhlet. Luego el material remanente (previamente secado al aire) se extrajo a reflujo por 2 horas con una solución de 200 mL de ácido clorhídrico 0.1 M en dioxano-agua 82:18. La solución se filtra y lava con 200ml de una solución dioxano agua 82:18. La solución resultante se rotavapora a presión reducida a 45°C hasta la remoción total del dioxano. El volumen total de la solución se mantiene constante agregando agua destilada. El precipitado de lignina se filtra se lava con agua destilada y se deja secar al aire.

3.4.1. Determinación del peso molecular de las ligninas de *Eucalytpus* spp.:

El peso molecular de las ligninas obtenidas con dioxano ácido se determinó mediante HPLC SEC. Para esto se prepararon soluciones de 3 mg/mL de las ligninas utilizando como solvente una solución de 10mM de NaOH y 10 mM de $NaNO_3$ en una columna PSS MCX 1000 A, de 300 mm por 8mm de diámetro, utilizando una precolumna PSS MCX 5mm, 50 mm por 8 mm de diámetro. La fase móvil utilizada fue la misma en la que se disolvieron las muestras utilizándose un flujo de 0.6 mL/min. El equipo utilizado fue un HPLC Variant 2510 con un detector Varian 2550 el cual operó a una longitud de onda de 280 nm. Los estándares de calibración utilizados fueron sales sódicas de sulfonato de poliestireno de los siguientes pesos moleculares, 65400, 20700, 10200, 6430, 3420, 891 y 208.

3.4.2. Espectroscopía FTIR:

La ligninas fueron estudiadas por espectrofotometría de transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrofotómetro JASCO modelo FTIR - 4100. Los espectros infrarrojos se colectaron en un rango 4000 cm-1 a 600 cm-1.

3.5. Caracterización de los xilanos:

3.5.1 Extracción:

En la extracción de los xilanos se utilizó el método de Evtuguin modificado [80]. Para lo cual 10 gramos de corteza libre de extractivos se trataron con 500mL de una solución de ácido peracético 10% (pH4) por 30 minutos a 85°C. El material obtenido se lava con agua destilada y se deja secar toda la noche en estufa a 37°C. A partir de este material, la extracción del xilano se efectúa utilizando 300mL de DMSO y dejando la mezcla con agitación 24 horas a 40°C. El xilano se precipita mezclando la solución de DMSO con 1.5 litros de una solución de etanol-metanol-agua-ácido fórmico, la relación EtOH: MeOH: H_2O: HCOOH fue de (60:75:15:1), esta se deja toda la noche a 4°C. El sólido se centrifuga y lava con MeOH, el MeOH se rotavapora a vacío a 45°C.

3.5.2. Determinación de las unidades de azúcar que forman el xilano:

El método utilizado en la determinación de las unidades de las azúcares se adaptó de Blakeney [193] y Pettolino [194]. Para esto se colocaron 5mg de xilano en un tubo de tapa rosca y se trataron con 0.1mL de H_2SO_4 72% a 30°C por una hora. Luego se agregaron 2.8 mL de agua destilada y se colocaron los tubos en autoclave a 120°C por una hora. Se dejan enfriar los tubos y se agregan porciones de 0.1mL de hidróxido de amonio concentrado hasta neutralidad. A los tubos se agregan 0.05mL de m-inositol (20mg/mL) como estándar interno. Se toma una alícuota de 0.02ml y se agregan 0.2 mL de una solución 20mg/mL de $NaBH_4$ en DMSO, la cual se deja a 40°C por 90 minutos. Luego a esta solución se le agregan 0.02ml de ácido acético glacial, 0.025 mL de 1-metilimidazol y 0.250mL de anhídrido acético. La solución se deja por 10 min a temperatura ambiente, luego se agregan 2mL de agua destilada y se deja enfriar. Los alditoles se extraen con 1mL de diclorometano. La solución de diclorometano se lava dos veces con 2mL de agua destilada. Se deja secar con Na_2SO_4, se evapora bajo corriente de N_2 y se disuelve en 0.5mL de diclorometano.

3.5.2.1. Identificación de los azúcares mediante GC-MS:

Los azucares se identificaron mediante espectrometría de masas para lo cual se utiliza un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra equipado con una columna HP-5MS de 30m, 0.25mm de diámetro interno y 0.25 μm de espesor de film. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes, gas portador helio, flujo 1 mL/min, split 1:50, temperatura del inyector 260°C, temperatura inicial del cromatógrafo 150°C mantenido por 2 minutos, un incremento de 5°C/min hasta 270 °C, manteniendo esta temperatura por 1 minuto. La

línea de transferencia entre el cromatógrafo y el espectrómetro se mantuvo a 280 °C. El espectrómetro de masas operó a 200°C en modo impacto electrónico a 70eV. Los espectros de masa se colectaron a partir de los 5 minutos de iniciado el cromatograma en un rango de masa de 27 a 500 m/z.

3.5.2.2 Cuantificación de los azúcares GC-FID:

La cuantificación de los azucares se efectuó en un cromatógrafo HP 5890 equipado con una columna Rtx-5 de 30m, 0.25mm de diámetro interno y 0.25 μm de espesor de film y un detector de ionización de flama. Las condiciones utilizadas durante los cromatogramas fueron las mismas que las utilizadas en la sección anterior, con la diferencia de que el gas portador utilizado en este caso fue hidrógeno y el detector FID operó a 280°C.

3.5.3. Determinación del contenido de ácido 4-*O*-metil-glucurónico:

Para la determinación del contenido de ácido 4-*O*-metil-glucurónico en xilanos se tratan 3 mg de xilano con 2mL de una solución de HCl 2M en metanol y se coloca en estufa a 100°C por 3 horas en tubos de tapa rosca. Luego se deja enfriar a temperatura ambiente y se agregan 100 μl de piridina y 1mL de una solución de inositol (0.4mg/mL) como estándar interno. La solución se rotaevapora a 45°C a presión reducida. Luego se transfiere a un vial con 80 μL de piridina. Al vial se le agregan 250 μL de acetonitrilo, 250 μL de BSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) y se deja reaccionar durante 1 hora en estufa a 70°C.

En la identificación se utilizó el mismo equipo GC-MS que en la sección 3.5.2.1. Las condiciones utilizadas en el GC-MS durante las cromatografías fueron las siguientes, gas carrier He, split 1:20, flujo 1 mL/min, temperatura del inyector 260°C, temperatura inicial del cromatógrafo 100°C mantenido por 2 minutos, un incremento de 4°C/min hasta 220 °C y luego un segundo incremento de 15°C/min hasta 300°C. La línea de transferencia entre el cromatógrafo y el espectrómetro se mantuvo a 300 °C. El espectrómetro de masas operó a 200°C en modo impacto electrónico a 70eV. Los espectros de masa se colectaron a partir de los 5 minutos de iniciado el cromatograma en un rango de masa de 29 a 1000 m/z.

3.5.4. Determinación del contenido de grupos acetilo:

En la determinación del contenido de grupos acetilo se siguió el mismo procedimiento que el utilizado en la sección 3.2.4. La solución inyectada fue el hidrolizado ácido obtenido siguiendo el mismo procedimiento que en la sección 3.5.2.

3.5.5. Espectroscopía FTIR:

Los xilanos fueron estudiados por espectroscopía FTIR utilizando un espectrofotómetro Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR, en el rango de 4000 cm-1 a 400 cm-1.

3.6. Aislamiento y elucidación estructural de los alcaloides de *Prosopis* spp.:

Para la aislación y estudio de los alcaloides de *Prosopis affinis* se partió de 375g de corteza molida la cual fue mojada con 150mL de una solución de hidróxido de amonio 0.25%. Esta se extrajo 3 veces con un volumen de l litro de CH_2Cl_2 . Las fracciones se filtraron y concentraron en rotavapor hasta un volumen de 600mL. Esta solución se extrajo 8 veces con 150mL de HCl 1% (hasta reacción negativa con reactivo de Dragendorff). La solución ácida conteniendo los alcaloides se llevó a medio básico y se extrajo 4 veces con 200mL de CH_2Cl_2. Las fracciones orgánicas se combinaron y secaron con Na_2SO_4. El solvente se rotaevaporó obteniéndose el extracto de alcaloides.

La cromatografía en capa fina (TLC) se efectúo utilizando placas de 0.20mm de espesor Sil G, Polygram, Macherey-Nagel con silica como fase estacionaria. La fase móvil utilizada para la cromatografía fue CH_2Cl_2–EtOAc-dietilamina (7:2:1). Las placas se revelaron con reactivo de Dragendorff.

La separación de los alcaloides se realizó por cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria silica flash (Macherey-Nagel, grado 60, 230–450 mesh). Los alcaloides se separaron utilizando un sistema isocratico de CH_2Cl_2-EtOAc-dietilamina (7:2:1) como solvente de elución. La presencia de alcaloides en las fracciones obtenidas se determinó utilizando cromatografía en capa fina (TLC).

La solución stock del reactivo de Dragendorff se preparó de acuerdo a Wagner [195] .Para lo cual se prepara la solución A disolviendo 0.85g de subnitrato de bismuto, $Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4$ en una solución 20% de ácido acético. La solución B se prepara disolviendo 8 gramos de KI en 30mL de agua. Luego se mezcla la solución A y B. El revelador consiste en una solución de 5mL de solución stock más 5 gramos de ácido tartárico en 25mL de agua.

En el caso de la corteza de *P. nigra* se partió de 40 gramos de corteza molida la cual se mojó con 10 mL de una solución de 0.25 % de hidróxido de amonio. Esta se extrajo con 2 porciones de 150mL de diclorometano y las fracciones se concentraron a la mitad de volumen a presión reducida. Luego se extrajeron 3 veces con 50mL de HCl 1%, esta solución se llevó a medio básico con amoniaco concentrado y se extrajo 3 veces con 50 mL de diclorometano. Las fracciones se secaron con Na_2SO_4 y concentraron en rotavapor a vacío a 45°C.

3.6.1. Espectroscopía FTIR:

Los espectros infrarrojos se realizaron en un equipo Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR, en film utilizando pastillas de NaCl en un rango de 400 a 4000 cm^{-1}.

3.6.2. Espectrometría de masa:

Los espectros de masa de alta resolución (HR-ESIMS) se obtuvieron en un equipo Bruker Daltonics microTOF-Q mass spectrometer.

Los espectros de masa EIMS se colectaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de cuadrupolo simple Shimadzu GCMS-QP2010. Para la cromatografía gaseosa se utilizó una columna HP-5MS de 30m, 0.25mm de diámetro interno y 0.25 µm de espesor de film. Las condiciones utilizadas en el GC-MS durante las cromatografías fueron las siguientes, gas portador He, flujo 0.6 mL/min, split 1:20, temperatura del inyector 280°C, temperatura inicial del cromatógrafo 180°C mantenida por 2 minutos, un incremento de 5°C/min hasta 300 °C, manteniendo esta temperatura por 10 minutos. La línea de transferencia entre el cromatógrafo y el espectrómetro se mantuvo a 300 °C. El espectrómetro de masas operó a 200°C en modo impacto electrónico a 70eV. Los espectros de masa se colectaron a partir de los 5 minutos de iniciado el cromatograma en un rango de masa de 29 a 1000 m/z.

3.6.3. Espectroscopía RMN:

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y carbono de las muestras se realizaron utilizando CDCl3 como solvente en dos espectrómetros Bruker AVANCE III 500 y 400. El espectro de protón se colectó a frecuencias de 500.13 y 400.13 MHz y para el espectro de Carbono 13 a 125.76 y 100.62 MHz. Los desplazamientos químicos de protón se expresan en ppm y se utilizó tertrametilsilano (TMS) como estándar interno .

3.7. Preparación de muestras para microscopía óptica:

Las muestras para microscopía se prepararon efectuando cortes de 16 µm de corteza o madera en un micrótomo Leica SM 2010 R. Estas se tiñeron con una solución acuosa de safranina (1%) durante 5 min. Luego las muestras se colocaron en soluciones de 25%, 50%, 75%, 95% de etanol. Las muestras se dejaron en cada solución durante 5 minutos antes de pasar a la solución siguiente. A continuación las muestras se colocaron 5 minutos en etanol absoluto. Finalmente se pasaron a un portaobjetos, se le agregaron dos gotas de Entellan y se cubrieron con un cubreobjetos. Las microfotografías se obtuvieron utilizando un microscopio Nikon Eclipse E 200.

Resultados

4. Resultados y discusión:

Los resultados se expondrán comenzando con la caracterización más general de cada una de las cortezas para luego profundizar en el estudio de la estructura de sus componentes principales.

Primero se presentan los resultados relativos a las cortezas de las especies del género *Prosopis* y luego las del género *Eucalyptus*. Para ambos géneros la caracterización de las cortezas se efectuó de acuerdo con el siguiente procedimiento:

i) Análisis de la composición química. En esta etapa se determinó el contenido de los componentes principales de cada muestra. El análisis consistió en la determinación de polisacáridos, lignina y extractivos. Estos datos permiten tener un panorama general del tipo de material con el que se trabaja dado que la proporción de cada uno de estos componentes es la base para determinar sus posibles usos.

ii) Estudio de la estructura de la lignina. Dado que éste es uno de los componentes más importantes de todas las cortezas estudiadas se buscó en esta etapa profundizar en el conocimiento de su estructura. Para esto se determinó la proporción de las diferentes unidades (guayacilo, siringílo, hidroxifenilo) que forman la lignina de las muestras.

En el caso de las muestras de *Eucalyptus* se profundizó el análisis estructural de las ligninas extraídas de las cortezas.

Además en los *Eucalyptus* se efectuó la extracción de los xilanos y se realizó una caracterización inicial.

Para las dos especies de *Prosopis* se profundizó en el estudio de la composición de los extractivos a través una búsqueda de alcaloides.

4.1. Caracterización de las cortezas de *P. affinis* y *P. nigra*:

Los resultados a presentar tienen como objetivo caracterizar desde el punto de vista químico las cortezas de dos especies de la flora nativa las cuales no han sido estudiadas en el país ni en la región.

4.1.1 Composición química:

El análisis de la composición química de las cortezas de *Prosopis affinis* y *Prosopis nigra* consistió en la determinación del contenido de glucanos, xilanos y lignina. La composición porcentual en peso se muestra en la tabla 3, los resultados se expresan en base a corteza libre de extractivos.

Tabla 3: Composición química de corteza de *Prosopis affini*s y *Prosopis nigra*.

Especie	Glucanos (%)	Xilanos (%)	Lignina soluble en ácido (%)	Lignina insoluble en ácido(%)	Lignina total (%)	Grupos Acetilo (%)	Extractivos Acetónicos (%)
P. nigra	11.9	3.6	3.2	48.1	51.4	0.47	1.4
P. nigra	18.8	4.4	2.7	42.4	45.1	0.92	2.7
P. affinis	14.6	3.9	3.8	40.7	44.5	0.50	3.0
P. affinis	15.9	3.9	3.2	37.9	41.0	0.56	2.3

Dado que no se encontraron valores reportados en bibliografía de composición química de corteza de *Prosopis,* los valores determinados se analizan en relación a los datos reportados de composición química de la madera de este género.

Para ambas especies los valores de glucanos determinados para la corteza son mucho menores que los valores reportados de madera de *Prosopis* spp., los cuales se encuentran en el rango de 34 a 48% [83,196]. De igual modo el contenido de xilanos es mucho menor al valor reportado de contenido de xilanos para madera de *Prosopis nigra* de 12.6% [83]. Los valores obtenidos de lignina en la corteza son mucho mayores a los reportados para la madera de *Prosopis* spp., que van de 15 [62] a 33% [83]. A su vez cuando se comparan los valores de contenido de lignina en las cortezas con los valores reportados para cortezas de otras especies se observa que la mayoría de los valores se encuentra por encima del valor máximo reportado el cual es de 44.2% para la corteza del abeto Douglas (*Pseudotsuga menziesii, Pinaceae*) [197].

Este alto contenido de lignina y bajo de polisacáridos es una característica destacable la cual hace de las cortezas un material interesante como materia prima para la obtención de lignina.

4.1.2 Caracterización de la lignina:

La caracterización de la lignina se efectuó utilizando la técnica de Py-GC-MS, Con la cual se analizaron 25 muestras de corteza, 16 de *P. affinis* y 9 de *P. nigra.* La pirólisis de las muestras produjo 42 productos, de los cuales se pudo establecer que, 15 de ellos provienen de la descomposición de los polisacáridos y 25 de la descomposición de la lignina (tabla 4). Al separarse los productos de la pirólisis en la cromatógrafía, estos presentan un patrón de distribución relacionado al polímero del cual provienen. Los productos que aparecen al principio del cromatograma son los derivados de los carbohidratos y luego aparecen los aromáticos derivados de la lignina (Figura 27).

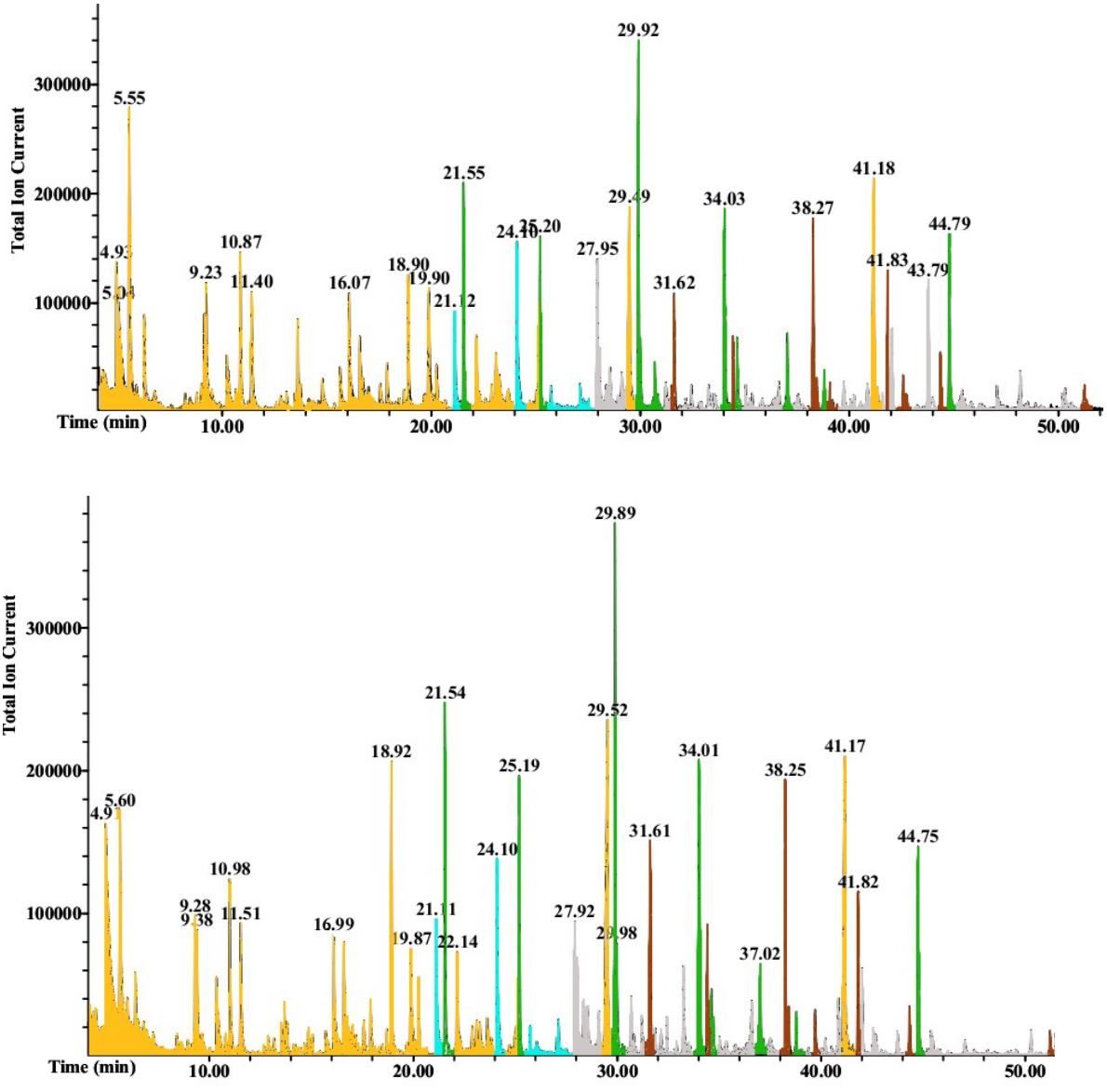


Figura 27: Cromatograma de los productos de la pirólisis de corteza de a)*Prosopis affinis*, b) *Prosopis nigra.*(en amarillo derivados de los azucares, en verde los derivados de las unidades guayacílicas y en marrón derivados de las unidades siringílicas).

Los productos de la pirólisis de *Prosopis nigra* pueden observarse en la tabla 4. En la columna correspondiente a esta especie se muestra el promedio del área relativa para cada compuesto identificado. El promedio se calculó a partir de todas las muestras de la especie. Los principales compuestos de la pirólisis de la corteza de *P. nigra* son 4-vinylguayacol (6.1%), guayacol (5.5 %), cresol (4.6 %), *trans*-isoeugenol (3.1 %). Para la corteza de *Prosopis affinis* estos son cresol (6.1 %), 4-vinylguayacol (5.3 %), guayacol (4.5 %), *trans*-isoeugenol (2.7%). Los productos más abundantes son los provenientes de las unidades guayacílicas (G) y de p-hidroxifenilo (H). Dado que la lignina de ambas cortezas posee los tres tipos de unidades esta es lignina del tipo hidroxifenilo, guayacilo, siringilo (HGS). Como se observa en la tabla 5 el contenido de unidades H presenta la característica de ser mayor al contenido de unidades S para ambas especies. El alto contenido de unidades H y la proporción de las unidades H, G, S es similar a las ligninas de los pastos. Se observa que la lignina de la corteza de los *Prosopis* estudiados es muy diferente a la lignina de madera y corteza de otras latifoliadas. Las ligninas de las latifoliadas tiene en general una menor proporción [198] de unidades H que las encontradas en la corteza de *P. nigra* y *P. affinis*.

Por otro lado la relación entre las unidades siringílicas y guayacílicas es muy similar para ambas especies con valores de 0.33 (±0.02) para *Prosopis nigra* y 0.31 (±0.02) para *Prosopis affinis*. Al aplicar el test de Student se observó que estos valores no son estadísticamente diferentes con alfa 0.05. El rango de valores de la relación S/G para las 25 muestras de corteza es de 0.25 a 0.43 para *P. nigra* y de 0.21 a 0.51 para *P. affinis,* se observa que la amplitud del rango para *P. affinis* es casi el doble que para *P. nigra*.

Tabla 4: Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

Pico (#)	Compuesto	RT	*P. nigra*	*P. affinis*	Origen
1	Acetic acid	4.86	19.9	19.8	C
2	1-Hydroxy-2-Propanone	5.58	8.2	12.0	C
3	2-Hydroxyethyl acetate	9.26	2.0	2.4	C
4	unknow	10.73	-	-	
5	Methyl pyruvate	10.97	3.3	3.7	C
6	Furfural	11.52	3.7	4.0	C
7	2-Furanmethanol	13.49	0.2	0.0	C
8	1,2-Cyclopentanedione	16.04	2.8	3.7	C
9	2(5H)-Furanone	17.88	1.3	1.5	C
10	4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.87	3.3	2.9	C
11	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.83	2.8	3.7	C
12	Phenol	21.10	3.6	4.0	H
13	Guaiacol	21.53	5.5	4.5	G
14	*m*-/*p*-Cresol	24.11	4.6	6.1	H
15	Anhydro sugar	25.09	-	-	C
16	4-Methylguaiacol	25.18	3.6	2.8	G
17	4-Ethylphenol	25.74	0.2	0.3	H
18	unknow	27.94	-	-	
19	4-Ethylguaiacol	28.03	1.2	0.5	G
20	1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.33	9.0	8.9	C
21	4-Vinylguaiacol	29.87	6.1	5.3	G
22	Eugenol	30.70	0.3	0.4	G
23	4-Propylguaiacol	30.80	0.0	0.0	G
24	Hydroxymethylfurfural	31.15	0.1	0.0	C
25	Syringol	31.59	2.2	1.8	S
26	Isoeugenol (*cis*)	32.45	0.1	0.0	G
27	2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-	33.19	0.1	0.0	C
28	Isoeugenol (*trans*)	34.00	3.1	2.7	G
29	4-Methylsyringol	34.41	1.1	0.6	S
30	Vanillin	34.59	0.7	0.5	G
31	4-Ethylsyringol	36.60	0.2	0.0	S
32	Acetoguaiacone	37.00	1.2	0.9	G
33	4-Vinylsyringol	38.24	2.5	2.0	S
34	Guaiacylacetone	38.41	0.5	0.2	G
35	4- Allylsyringol	38.79	0.3	0.2	S
36	Levoglucosan	41.04	3.4	2.5	C
37	4-Propenylsyringol (*trans*)	41.80	1.5	1.1	S
38	Coniferyl alcohol (*trans*)	44.73	1.1	1.0	G
39	Coniferaldehyde	45.20	-	-	G
40	Syringylacetone	45.38	-	-	S
41	Sinapyl alcohol (*trans*)	51.21	-	-	S
42	Sinapaldehyde	51.42	-	-	S

El origen de los productos observados en el cromatograma es, carbohidratos (C), unidades de p-hidroxifenilo (H), unidades guayacílicas (G), unidades siringílicas (S).

Tabla 5: Valores promedio de relación molar H:G:S y relación Lignina / Carbohidratos para corteza de *P. affinis* y *P. nigra.*

	Prosopis affinis	***Prosopis nigra***
Unidades Lignina (% total del área de lignina)		
Total S	16.5	19.5
Total G	53.7	59.5
Total H	29.7	20.9
Relación H : G : S	30 : 54 : 16	21 : 60 : 19
Lignina (% del área total)	34.8	39.6
Carbohidratos (% del área total)	65.2	60.4
L/C	0.5	0.7

4.1.3. Alcaloides de *Prosopis*:

Dado que existen múltiples reportes de la presencia de alcaloides en distintas especies del género *Prosopis* como en *Prosopis africana* [168,169], *Prosopis juliflora* [170] y *Prosopis glandulosa* [177], se efectuó una búsqueda de alcaloides en las cortezas de las dos especies de *Prosopis* estudiadas. Como se mostrará a continuación se logró aislar y determinar la estructura química de los principales alcaloides presentes en cada especie. Una descripción exhaustiva de la determinación de configuración relativa de estos compuestos se detalla en las referencias [199,200].

4.1.3.1. Alcaloide *Prosopis nigra*:

Al aplicar el método estándar de obtención de alcaloides, se obtuvo un compuesto a partir de la muestra de corteza de *Prosopis nigra* en una cantidad igual al 0.1% de extracto del alcaloide en relación al peso de corteza seca. Mediante el uso de espectrometría de masas de alta y baja resolución, espectroscopía infrarroja (FTIR) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) fue posible identificar este compuesto como *6-isocassina* o 12-((2R,5R,6R)-5-hidroxi-6-metilpiperidin-2-il)dodecan-2-ona (figura 28).

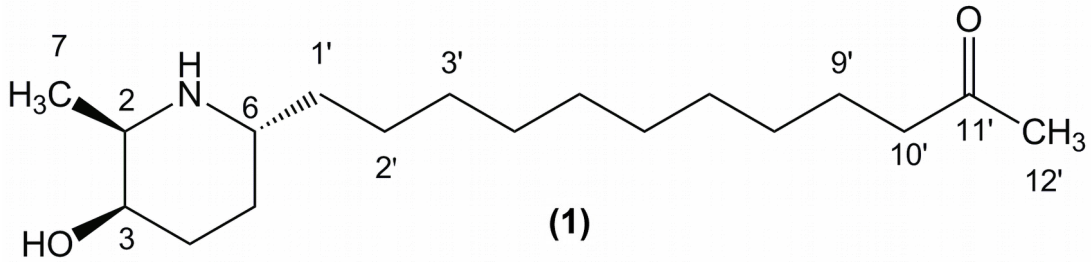


Figura 28: Estructura química del alcaloide **1** de la corteza de *P. nigra.*

4.1.3.1.1. Espectrometría de masas:

Al analizar el compuesto mediante espectrometría de masas de alta resolución (HR-ESIMS) el peso obtenido del ion del compuesto [M + H]+ fue m/z 298.2741, lo cual corresponde a una formula molecular del compuesto M de $C_{18}H_{35}NO_2$. El espectro de impacto electrónico de baja resolución EIMS, muestra el ion molecular de m/z 297 (figura 29) y un pico base a 114 m/z, este corresponde al fragmento de 2-metilpiperidin-3-ol, que ha perdido la cadena lateral alifática (figura 30). Otro fragmento importante es el de m/z 240 el cual corresponde a la pérdida de un fragmento cetónico $CH_2C(O)CH3$ del extremo de la cadena alifática (figura 30).

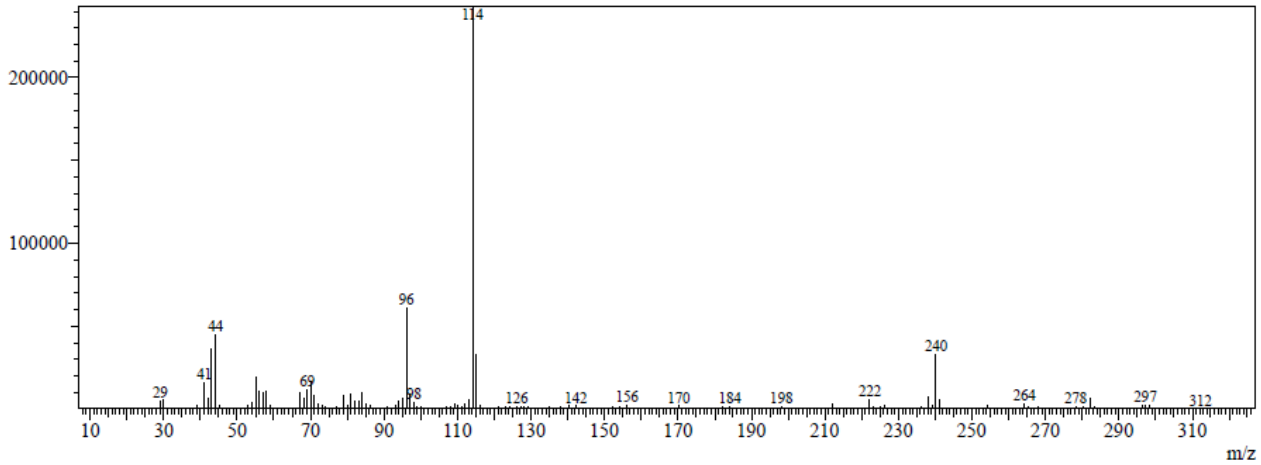


Figura 29: Espectro EIMS del alcaloide 1.

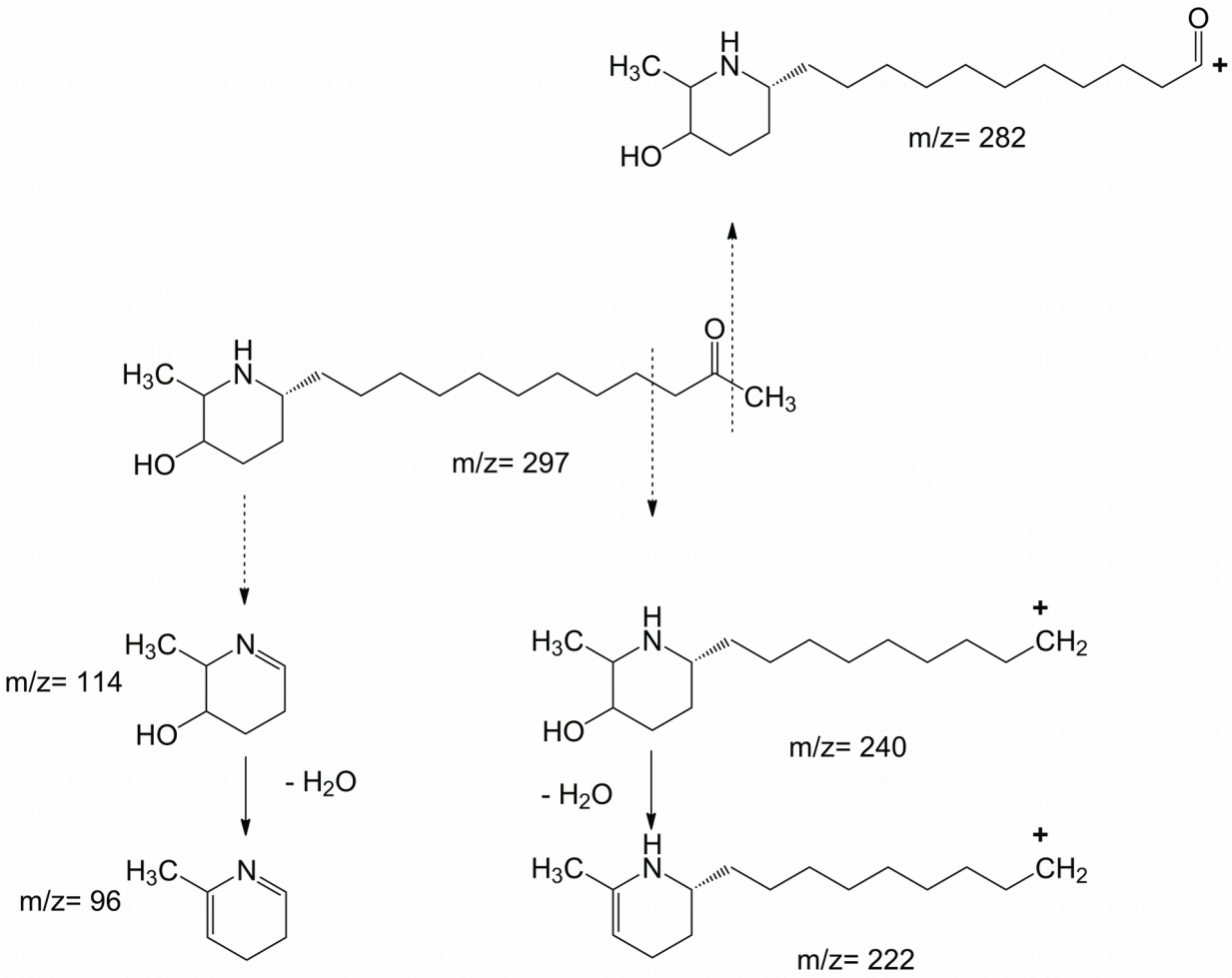


Figura 30: Principales fragmentos del espectro EIMS del alcaloide 1.

4.1.3.1.2. Espectroscopía FTIR:

El espectro infrarrojo del alcaloide se muestra en la figura 31, en este se observan una serie de picos principales que se pueden asignar a los grupos funcionales presentes en el alcaloide del siguiente modo. La banda a 3356 cm-1 corresponde al estiramiento del grupos O-H que se encuentra unido al anillo piperidínico. A 2926 y 2852 cm-1 se encuentran presentes dos señales correspondientes a los enlaces C-H, estos corresponden tanto a los grupos metilo -CH_3 como metileno -CH_2-, del anillo piperidínico y la cadena alifática [201–203]. El pico que se observa a 1713cm-1 es característico de los grupos cetónicos y aldehído y corresponde al carbonilo de la cadena alifática [201]. A 1464 cm-1 el pico puede relacionarse con la frecuencia de estiramiento de los grupos metilo y metileno [201–203]. El grupo metileno y el grupo hidroxilo se asocian al pico a 1366 cm-1 dado que este pico se relaciona a la frecuencia de deformación del enlace O-H y del C-H para los metilenos. A 1165 cm-1 se encuentra una banda que puede relacionarse al estiramiento del enlace C-N [202,203]. El enlace carbono oxigeno del grupo hidroxilo C-OH del anillo piperidínico presenta una frecuencia de estiramiento que puede asignarse a la banda a 1082cm-1 de espectro IR (figura 31).

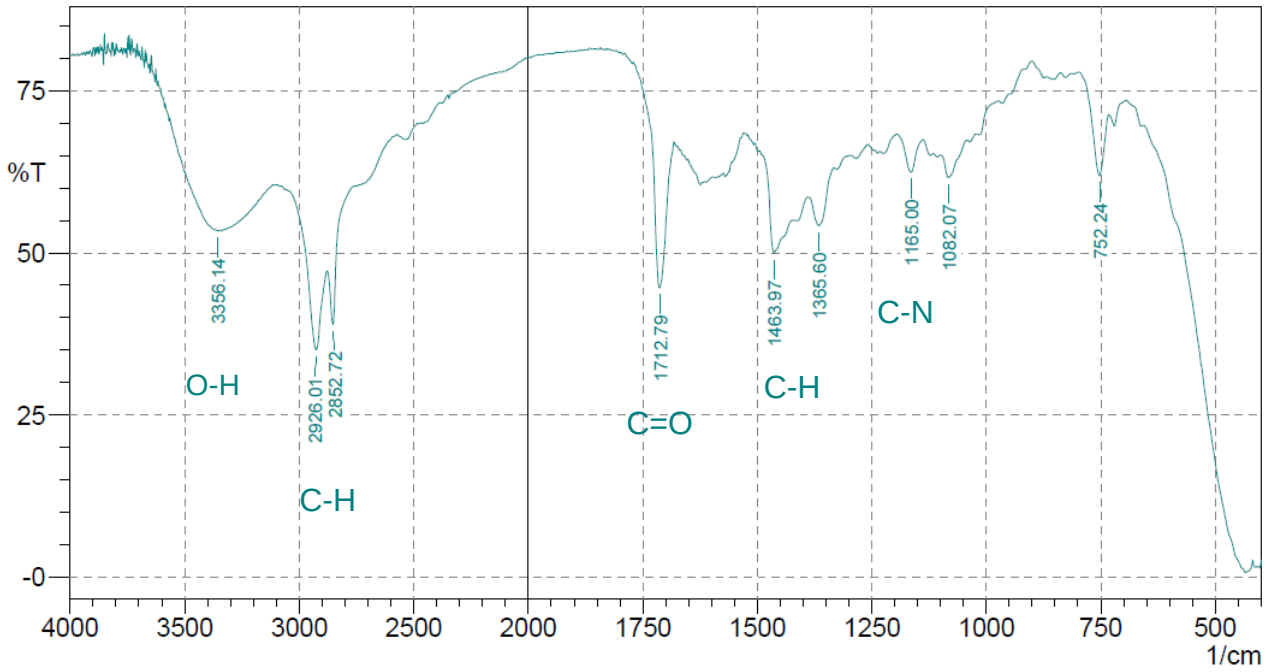


Figura 31: Espectro infrarrojo del alcaloide 1.

4.1.3.1.3. Espectroscopía RMN:

Para lograr la elucidación estructural del alcaloide se combinaron los resultados de espectrometría de masas, espectrofotometría infrarroja y análisis por resonancia magnética nuclear. La elucidación de la estructura se llevó a cabo utilizando como guía los datos estructurales de compuestos similares [171,177,204–209]. El espectro de RMN de ^{13}C muestra una señal a 209.4 ppm (figuras 32 y 33) esta presenta una correlación en el espectro HMBC (figura 37) con dos señales de metileno a 1.57 y 2.43 ppm y una de metilo a 2.14 ppm del espectro de protón. Estas corresponden a los carbonos C-9',C-10', C-11' y C-12' y confirman la estructura de metil cetona que se detectó en los espectros de masas e infrarrojo.

Las señales de los carbonos metínicos C-2, C-3 y C-6 se observan como señales negativas en el espectro DEPT (figura 33) a 50.6, 67.2 y 50.9 ppm, al igual que la señal del carbono metílico C-12' a 29.9 ppm. Debido a la superposición de señales es posible distinguir 16 de los 18 carbonos que forman el alcaloide en el espectro de ^{13}C. Algunas de las señales que se encuentran superpuestas son la del C-5 del anillo piperidínico con la señal del C-9' de la cadena alifática a 23.8 ppm (figura 32).

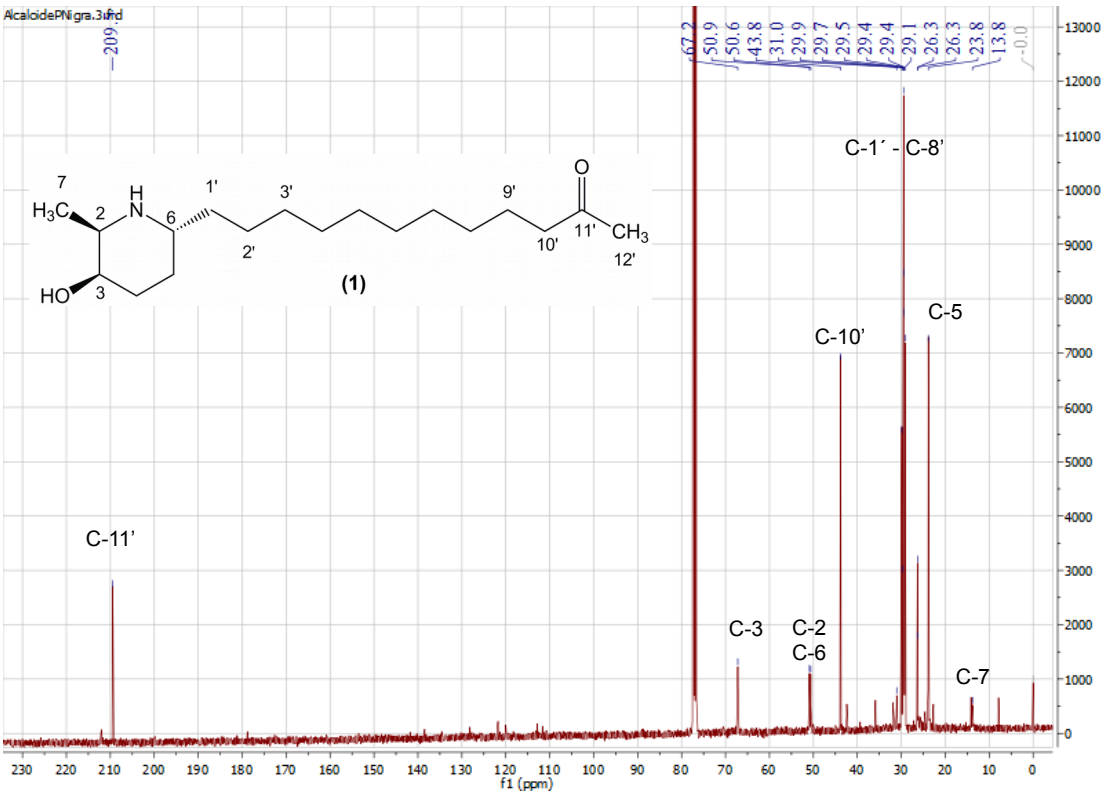


Figura 32: Espectro de carbono ^{13}C de RMN del alcaloide 1.

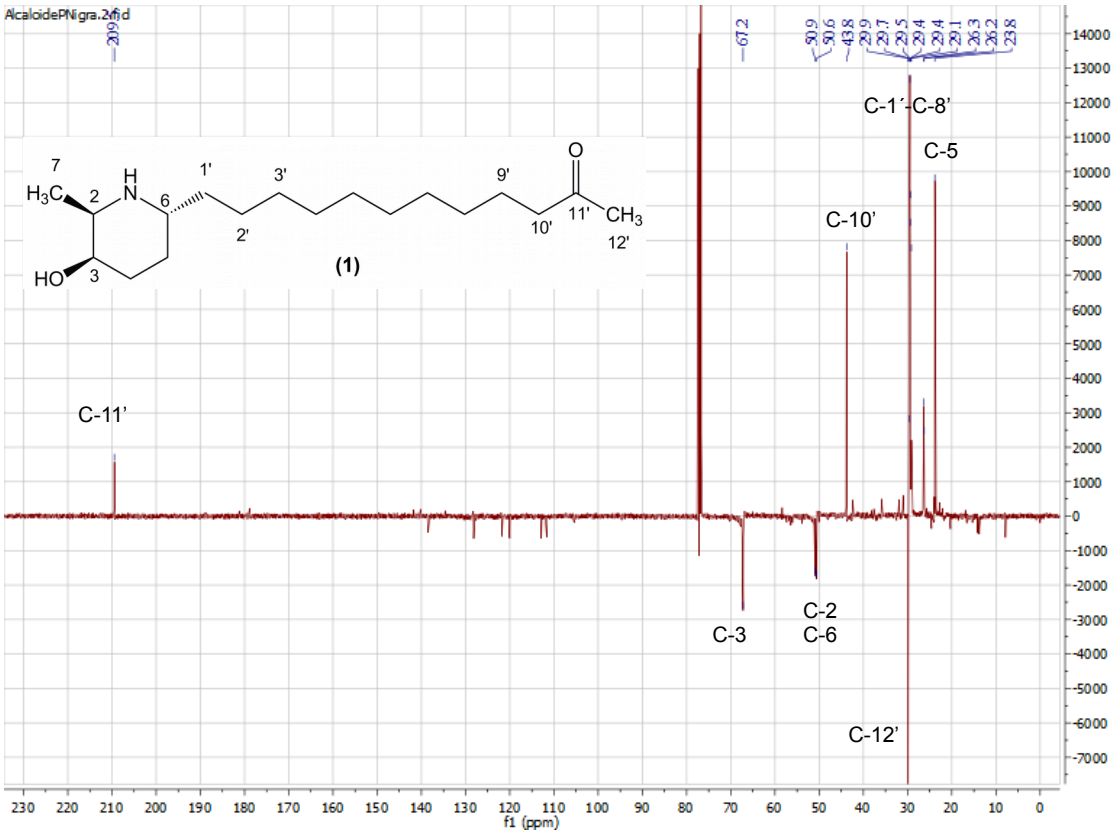


Figura 33: Espectros de carbono ^{13}C, DEPT de RMN del alcaloide 1.

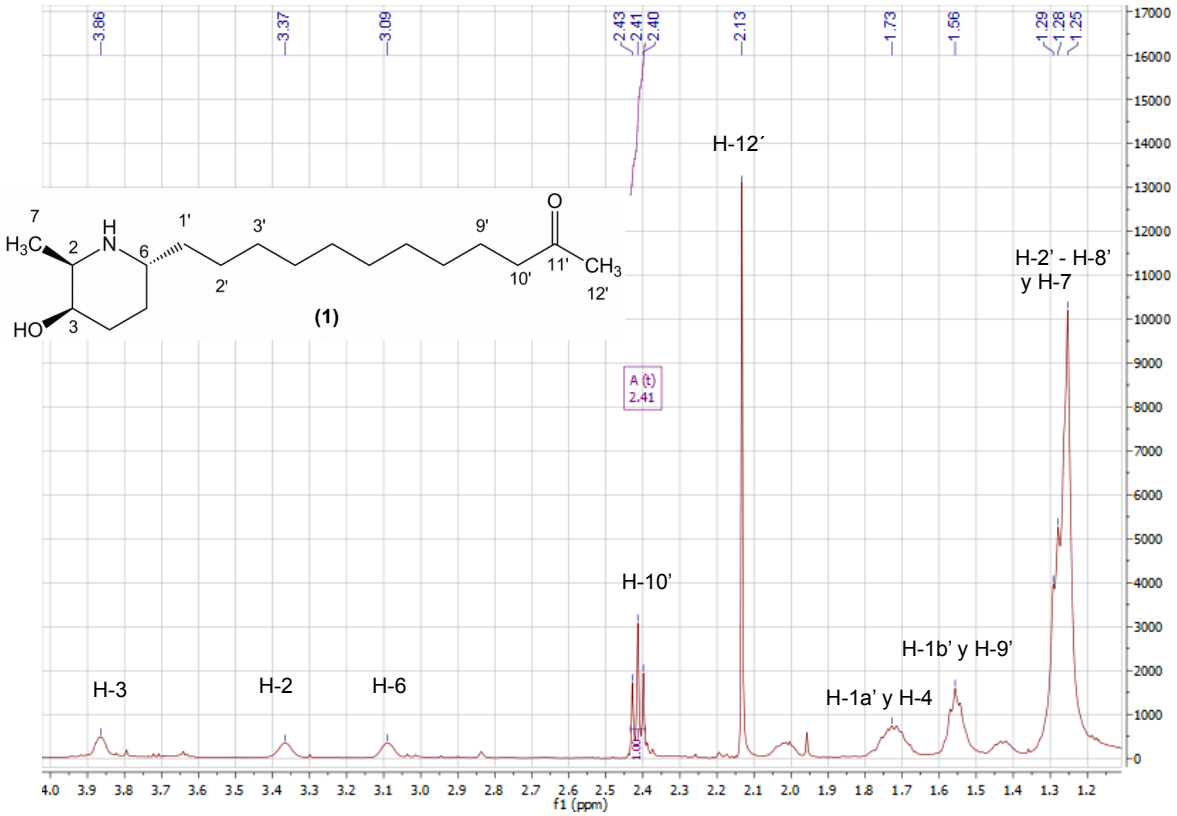


Figura 34: Espectro RMN de protón del alcaloide 1.

Para el espectro del protón ocurre una superposición de señales en las provenientes de los hidrógenos en la cadena alifática. Las señales de estos protones se pueden distinguir solo para los que se encuentran enlazados a C-1', C-10' y C-12'. La combinación de los resultados obtenidos a partir de los espectros COSY (figura 35), HSQC (figura 36) y HMBC (figura 37) permiten asignar en forma directa el sistema de espín del anillo piperidínico. Por ejemplo, en el espectro COSY (figura 35) se observa el sistema de espín que comienza en el C-7 e incluye al anillo piperidínico. El acople de los protones en el sistema de espín se observa a través de las correlaciones entre los protones partiendo del acople entre protones en C-7,C-2 (1.3,3.38ppm); C-2,C3(3.38.3.86ppm); C-3,C-4 (3.88, 1.74 ppm); C-4,C-5 (1.75, 2.03ppm); C-5,C6 (2.03, 3.10 ppm); C-6,C-1'(3.10,1.73 ppm) (figura 35).

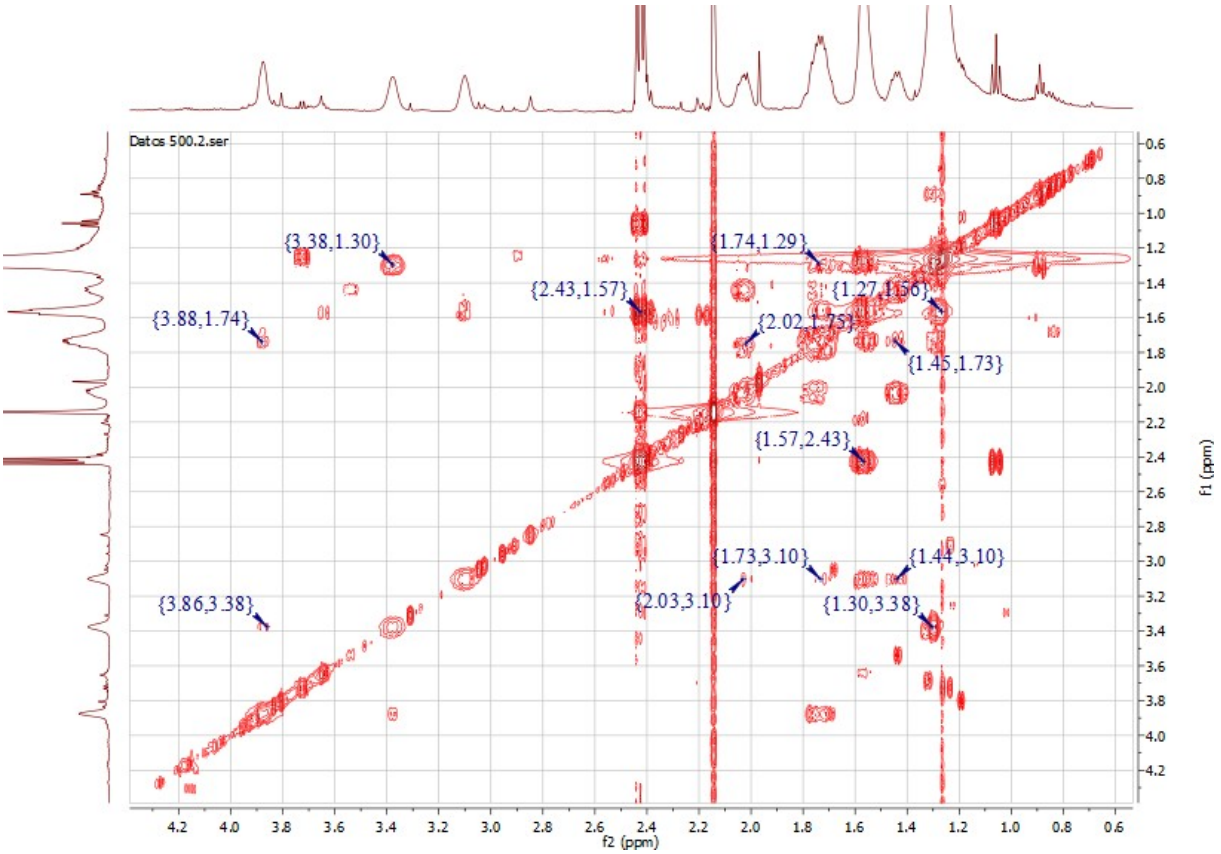


Figura 35: Espectro COSY de RMN del alcaloide 1.

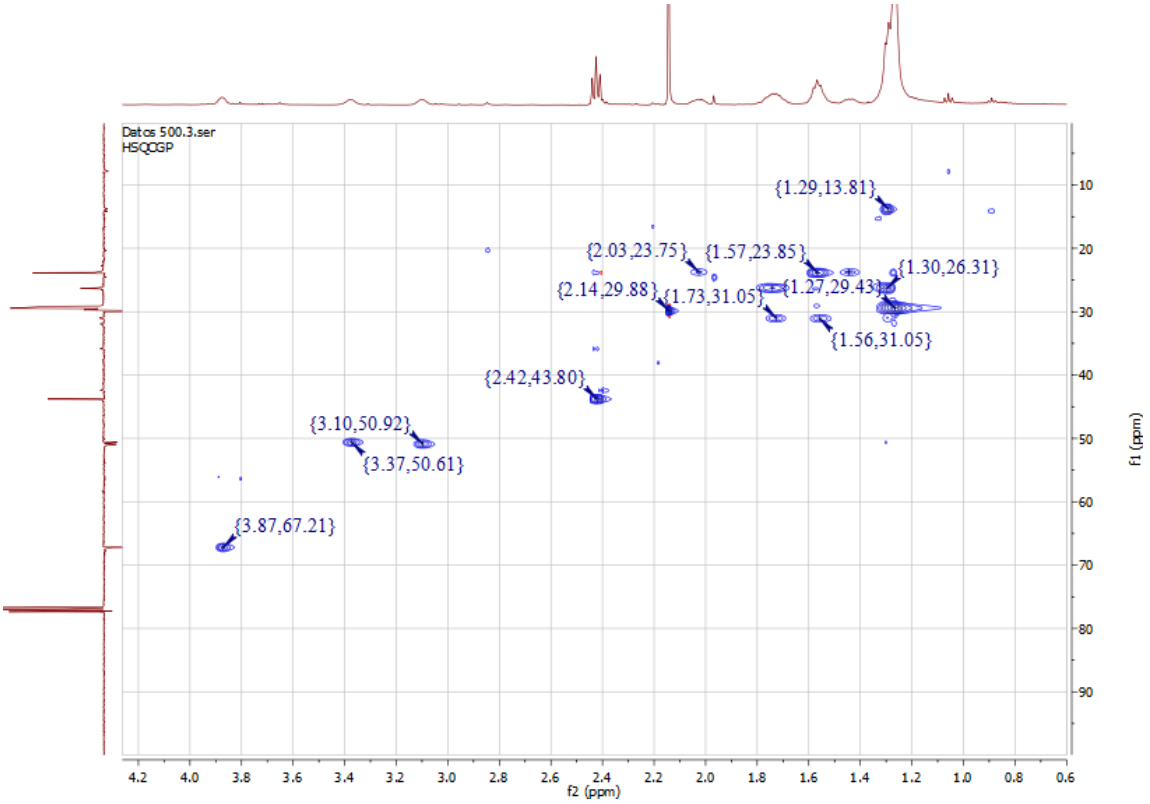


Figura 36: Espectro HSQC de RMN del alcaloide 1.

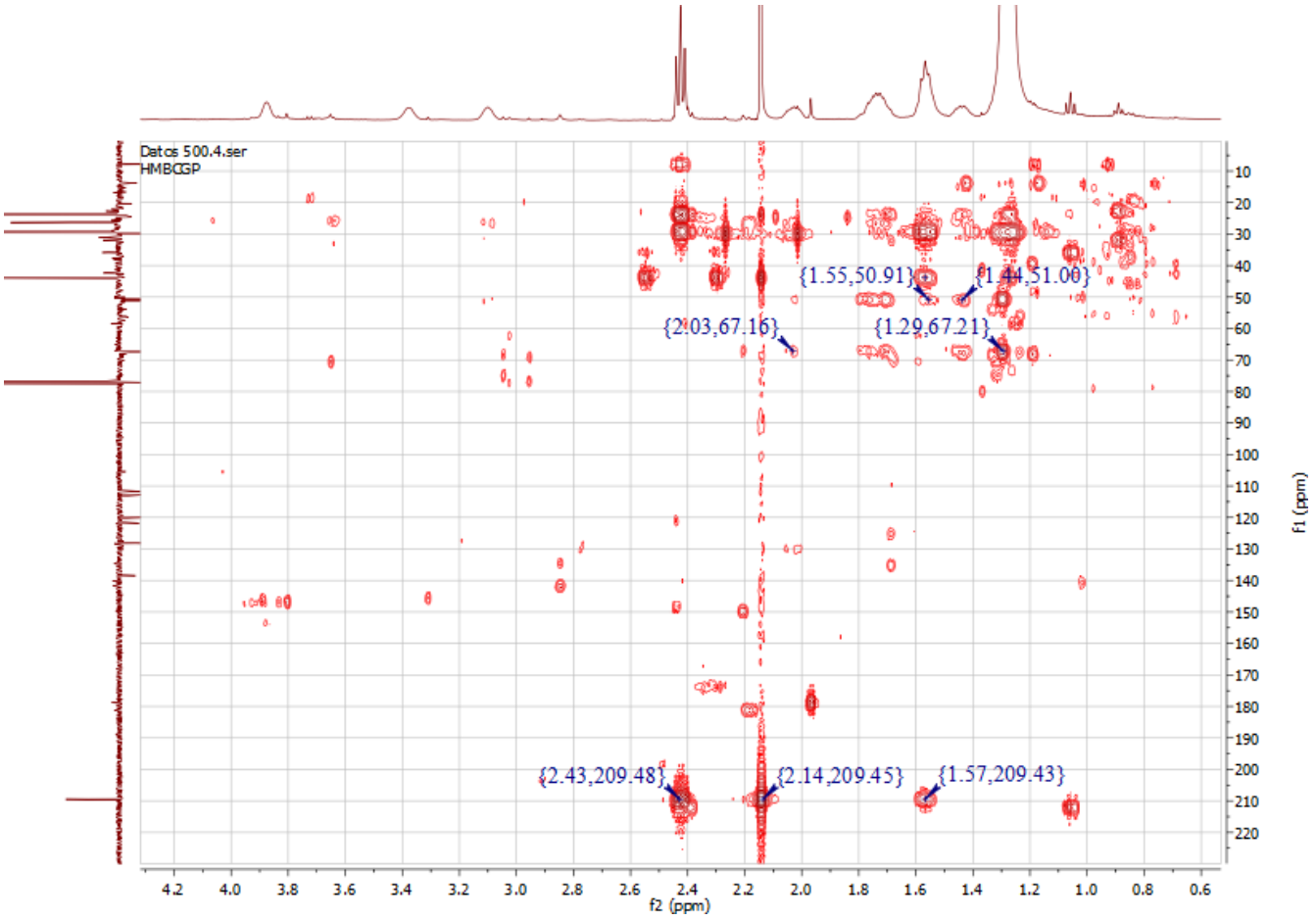


Figura 37: Espectro de HMBC del alcaloide 1.

En el espectro HSQC pueden verse las correlaciones entre las señales de los protones y la de los carbonos del alcaloide. Estas señales de carbono y la de los protones correspondientes se muestran en la tabla 6.

Tabla 6: Asignaciones de las señales del espectro de resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C para el alcaloide de *Prosopis nigra*, *6-isocassina*.

Posición	^{1}H (ppm)	^{13}C (ppm)
2 (CH)	3.38 (dd, 6.6, 2.8)	50.6
3 (CH)	3.87 (ddd, 7.4, 4.2, 2.8)	67.1
4 (CH_2)	1.76 (dddd, 13.6, 8.6, 5.8, 4.2)	26.3
	1.70 (dddd, 13.6, 7.4, 6.4, 4.4)	
5 (CH_2)	2.03 (dddd, 13.6, 8.6, 4.4, 3.6)	23.7
	1.44 (dddd, 13.6, 6.4, 5.8, 5.6)	
6 (CH)	3.10 (dddd, 10.4, 5.6, 3.6, 2.6)	50.9
7 (CH_3)	1.29 (bd, J = 6.6)	13.8
1' (CH_2)	1.73 (m)	31
	1.56 (m)	
2' (CH_2)	1.30 (m)	26.3
3' (CH_2) - 8' (CH_2)	1.27 (m)	29.7-29.2
9' (CH_2)	1.57 (tt, J = 7.4, J = 7.2)	23.8
10' (CH_2)	2.42 (t, J = 7.4)	43.8
11' (C)	-	209.5
12' (CH_3)	2.14 (s)	29.9

4.1.3.2. Alcaloides en *Prosopis affinis*:

La extracción de la corteza de *P. affinis* permitió obtener una cantidad de alcaloides igual al 0.21% del peso de corteza seco. Al efectuar cromatografía en capa fina del extracto se observaron tres manchas de los siguientes Rf, 0.63 (alcaloide 2), 0.54 (alcaloide 3) y 0.42 (alcaloide 4). La separación en columna cromatográfica de 200mg de extracto permitió aislar los tres alcaloides en las siguientes cantidades, 16 mg (8%) del alcaloide 2, 37mg (18%) del alcaloide 3 y 22 mg (11%) del alcaloide 4. Los tres alcaloides aislados poseen similitud estructural con el alcaloide aislado de *Prosopis nigra* es decir un anillo piperidínico con un metilo en C-2, hidroxilo en C-3 y una cadena alifática de doce carbonos unida a C-6. A diferencia del alcaloide de *P. nigra* los de *P. affinis* poseen un metilo unido al nitrógeno (figura 38). Los alcaloides fueron identificados como, *N-metil-2-isocassina* (12-((2S,5R,6S)-5-hydroxy-1,6-dimetilpiperidin-2-il)dodecan-2-ona), *N-metil-6-isocassina* (12-((2R,5R,6R)-5-hydroxy-1,6-dimetilpiperidin-2-il)dodecan-2-ona), *N-metil-6-isocarnavalina* ((2R,3R,6R)-6-(11-hidroxidodecil)-1,2-dimetilpiperidin-3-ol).

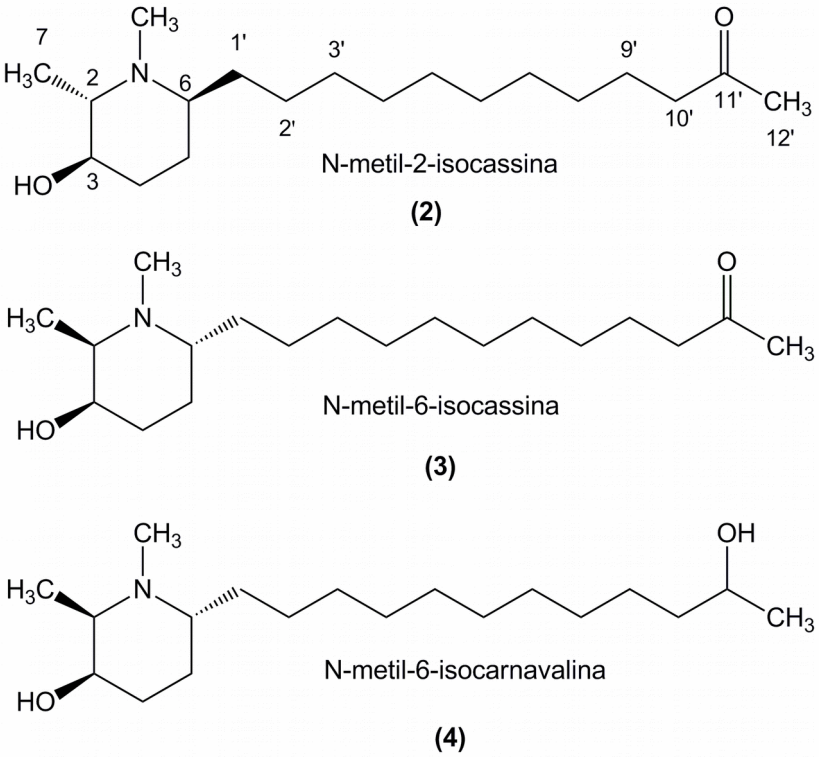


Figura 38: Estructura química de los alcaloides aislados de la corteza de *Prosopis affinis*, *N-metil-2-isocassina* (2), *N-metil-6-isocassina* (3), *N-metil-6-isocarnavalina* (4).

4.1.3.2.1. Espectrometría de masas:

Para los compuestos 2 y 3 el ion [M+H]+ de alta resolución fue de un m/z de 312.2871 y 312.2941 respectivamente, además de tener un patrón de fragmentación muy similar en el espectro EIMS (figuras 39 y 40), esto indica una formula molecular de $C_{19}H_{37}NO_2$. El espectro EIMS muestra un ion molecular a m/z 311 y un pico base a m/z 128 (figura 39 y 40) lo cual corresponde al fragmento N-metilado de 2-metilpiperidin-3-ol que se produce por la pérdida de la cadena alifática unida al anillo piperidínico (figura 41). Al igual que para el alcaloide de *P. nigra*, la pérdida de un fragmento cetónico CH2C(O)CH3 del extremo de la cadena alifática produce un ion característico que en el caso de los dos alcaloides de *P. affinis* tiene un m/z de 254 (figuras 39, 40 y 41).

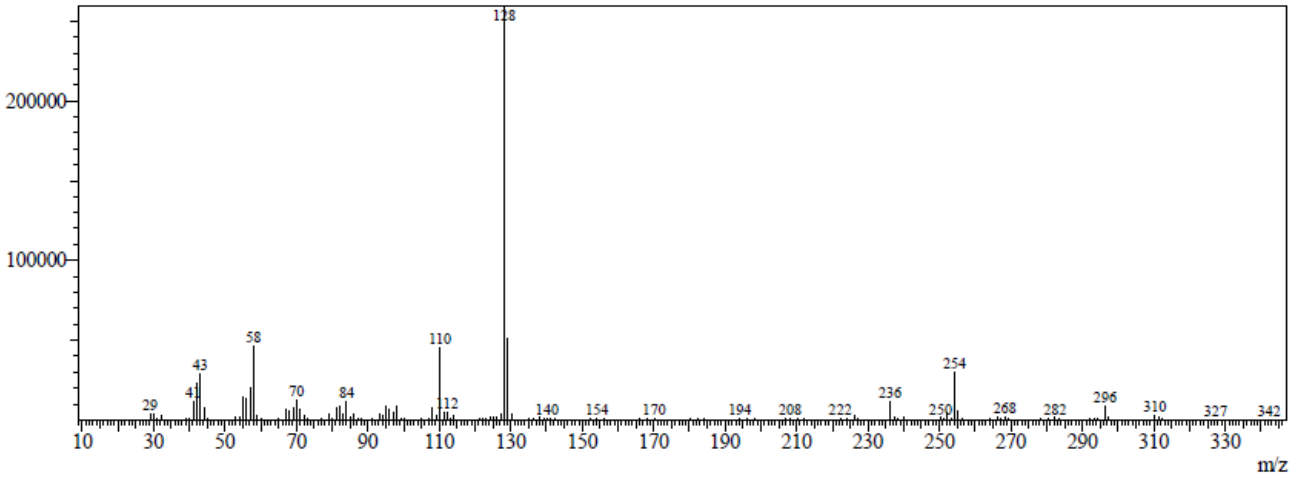


Figura 39: Espectros EIMS para el alcaloide 2.

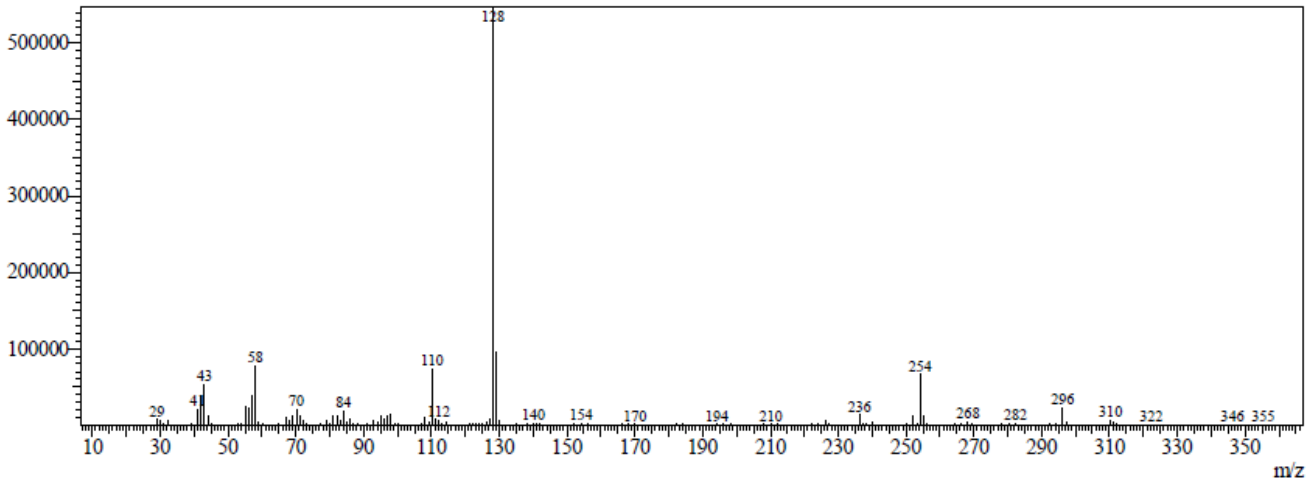


Figura 40: Espectros EIMS para el alcaloide 3.

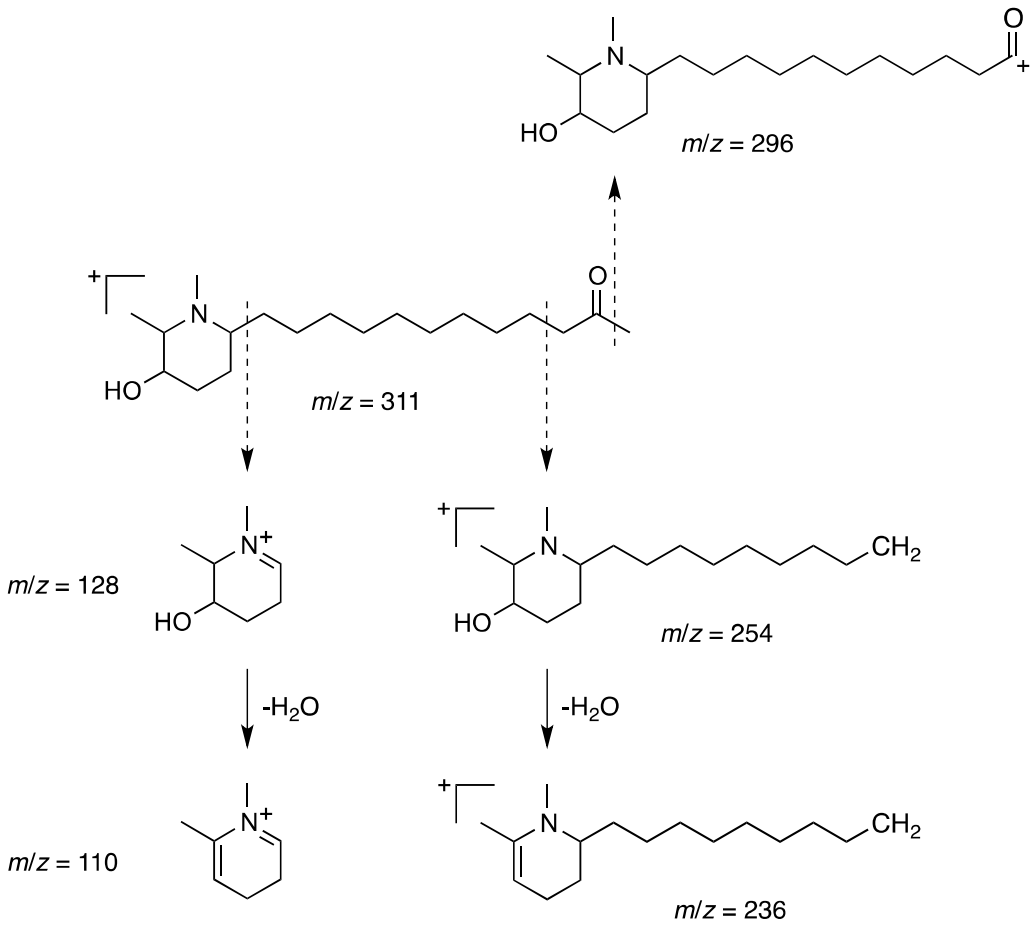


Figura 41: Principales fragmentos del espectro EIMS de los alcaloides 2 y 3.

El alcaloide 4 posee un pico del ion [M+H]+ de HR-ESIMS de m/z 314.3022 esto indica una formula molecular de $C_{19}H_{37}NO_2$. La fragmentación en el espectro EIMS obtenida fue similar a la de los otros dos alcaloides con un pico molecular a m/z 313 y un pico base a m/z 128 (figura 42 y 43).

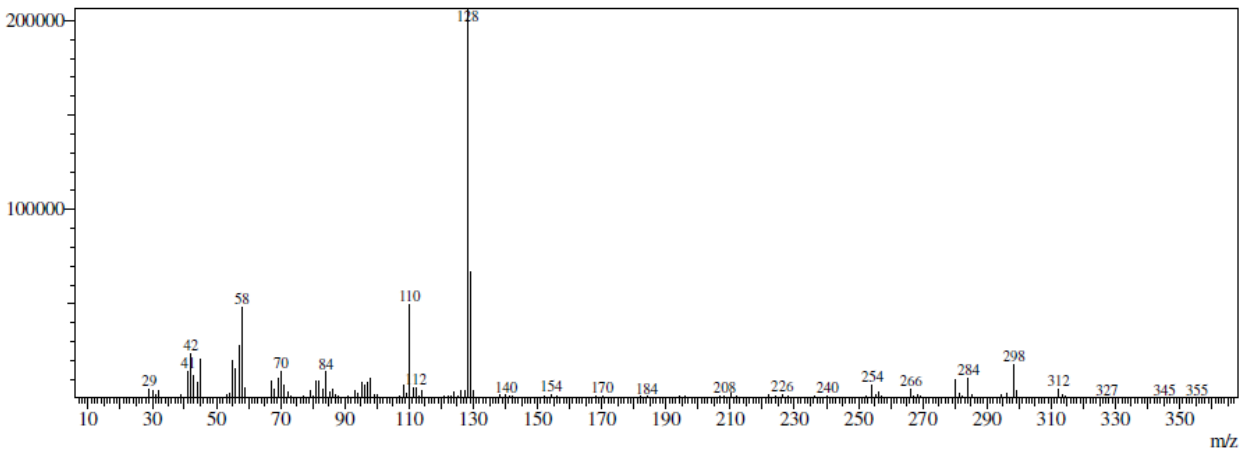


Figura 42: Espectros EIMS para el alcaloide 4.

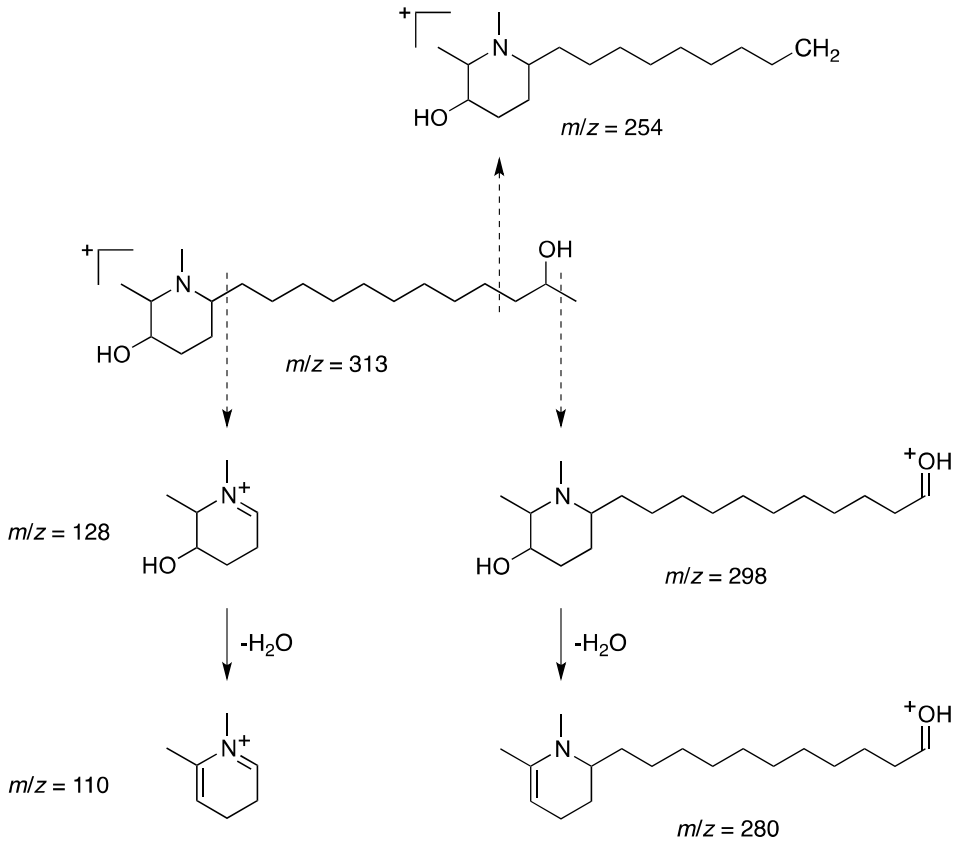


Figura 43: Principales fragmentos del espectro EIMS del alcaloide 4.

4.1.3.2.2. Espectroscopía FTIR:

Los espectros infrarrojos para los tres alcaloides se muestran en las figuras 44 a 46 y las asignaciones de las principales señales se observan en la tabla 7. Dada la similitud estructural entre los tres alcaloides los espectros IR son similares estando relacionadas las principales señales a los enlaces C-H, C-OH, C-N y O-H. La diferencia principal entre los espectros se encuentra en la señal del carbonilo. Esta señal se observa a 1714-1717 cm-1 en los espectros de los alcaloides 2 y 3 los cuales poseen este grupo en el carbono C-11' pero no se observa en el alcaloide 4 el cual posee un grupo hidroxilo en lugar del carbonilo en C-11'.

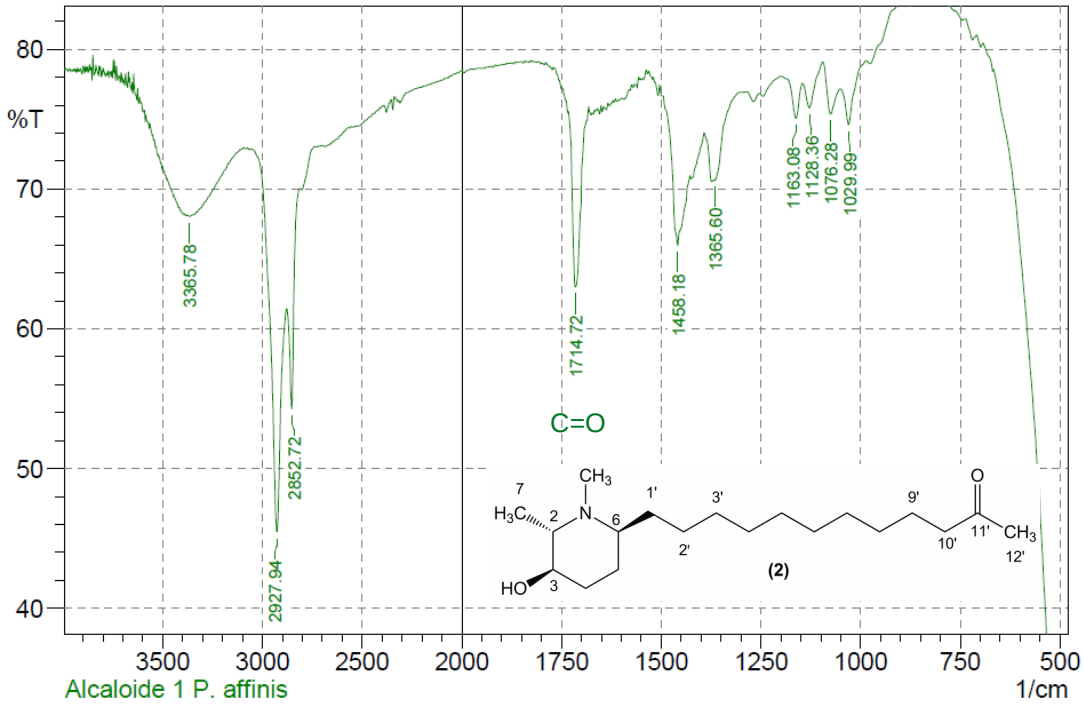


Figura 44: Espectro FTIR del alcaloide 2.

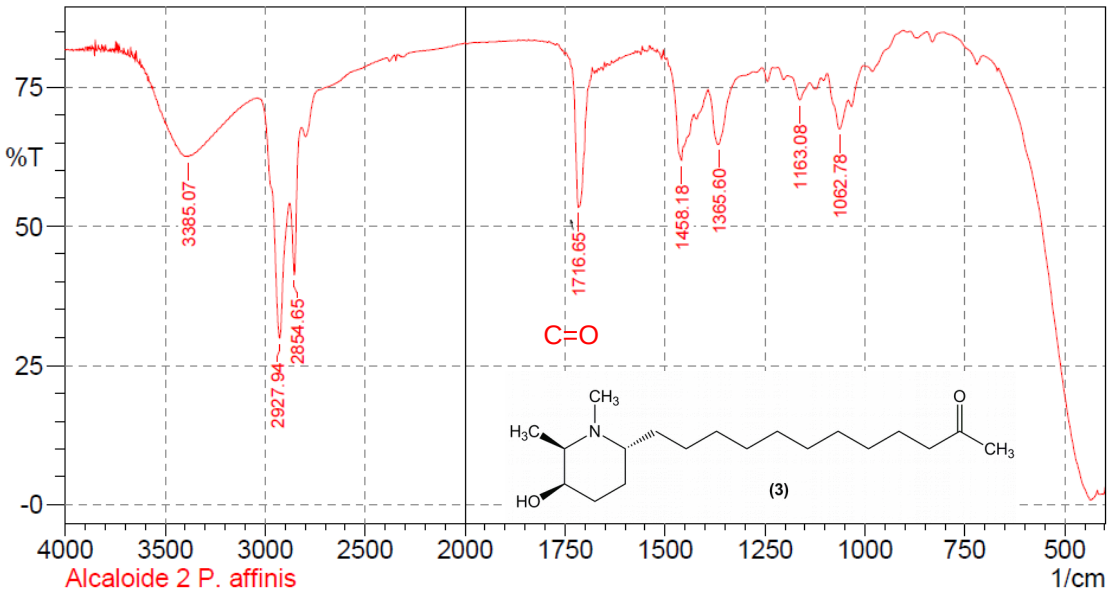


Figura 45: Espectro FTIR del alcaloide 3.

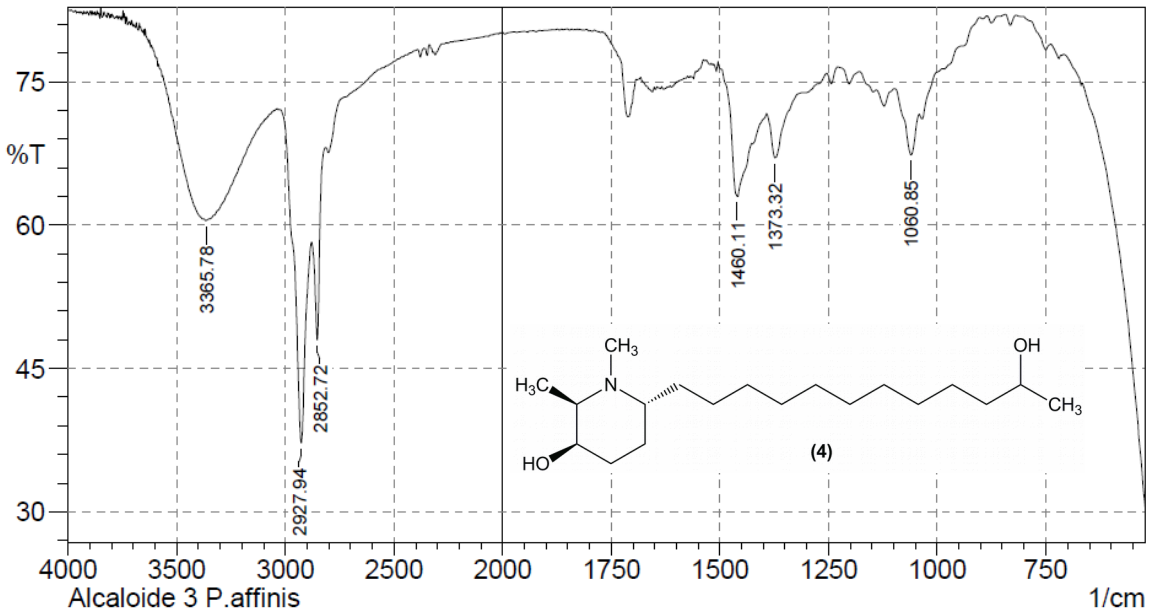


Figura 46: Espectro FTIR del alcaloide 4.

Tabla 7: Principales picos de los espectros IR para los alcaloides de *P. affinis*.

Alcaloide 2	Alcaloide 3	Alcaloide 4	Enlace
Frecuencia (1/cm)	**Frecuencia (1/cm)**	**Frecuencia (1/cm)**	
1076	1063	1061	C-OH
1163	1163	1123	C-N
1366	1366	1373	O-H, C-H
1458	1458	1460	-CH2-, -CH3
1715	1717	-	C=O
2853	2855	2853	C-H, metilo y metileno
2928	2928	2928	C-H, metilo y metileno
3366	3385	3366	O-H

4.1.3.2.3. Espectroscopía RMN:

Para los alcaloides 2 y 3 se observa una señal a 209.4 ppm en el espectro de ^{13}C (figuras 47 y 48) la cual se correlaciona en el espectro HMBC (figuras 62 y 63) con señales de los protones de metilo y metileno a 2.15, 2.40 ppm para el alcaloide 2 y a 2.12, 2.43 ppm, para el alcaloide 3.

En caso del alcaloide 4 este presenta, en lugar de un grupo carbonilo en el carbono C-11', un grupo hidroxilo. En el espectro ^{13}C se observa la ausencia de la señal del carbonilo y la presencia en su lugar de una señal a 68.2 ppm del carbono C-11' (figura 49) la cual muestra un

acoplamiento con el protón a 3.75 ppm en el HSQC y una correlación en los espectros HMBC y COSY con las señales de los protones del metileno en C-10' a 1.46 ppm, 1.41 ppm y con los protones del metilo en C-12' a 1.19 ppm (figura 64). Estas correlaciones así como las señales de ^{1}H y ^{13}C de los protones y carbono en las posiciones C-10', C-11' y C-12' junto con los espectros MS e IR corroboran la presencia de un alcohol secundario en C-11' y la estructura en el extremo de la cadena alifática que componen estos carbonos.

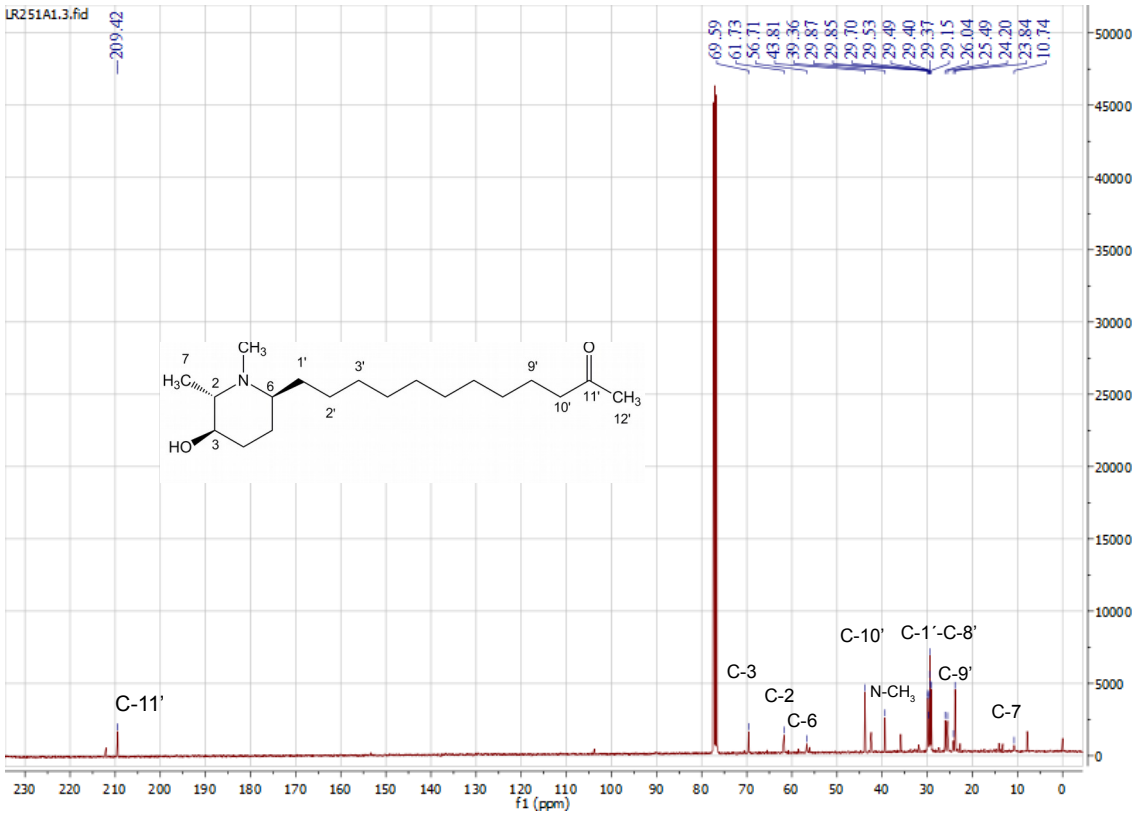


Figura 47: Espectros de carbono ^{13}C alcaloide 2.

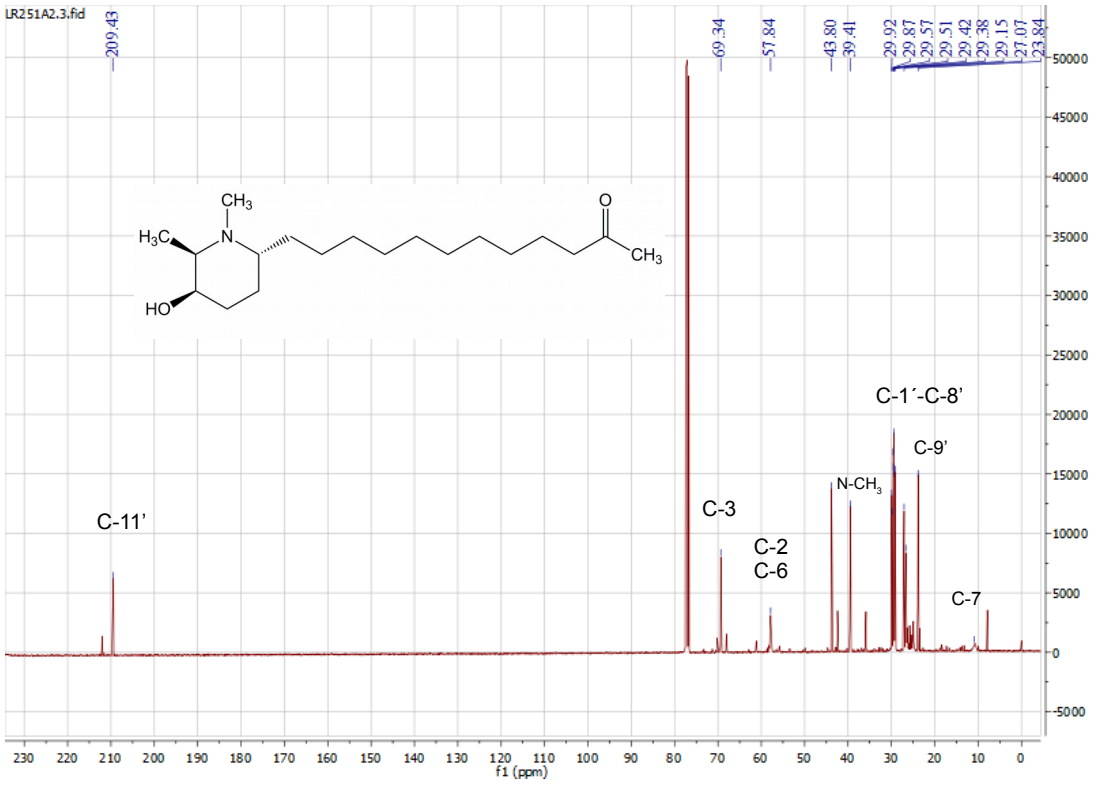


Figura 48: Espectros de carbono ^{13}C alcaloide 3.

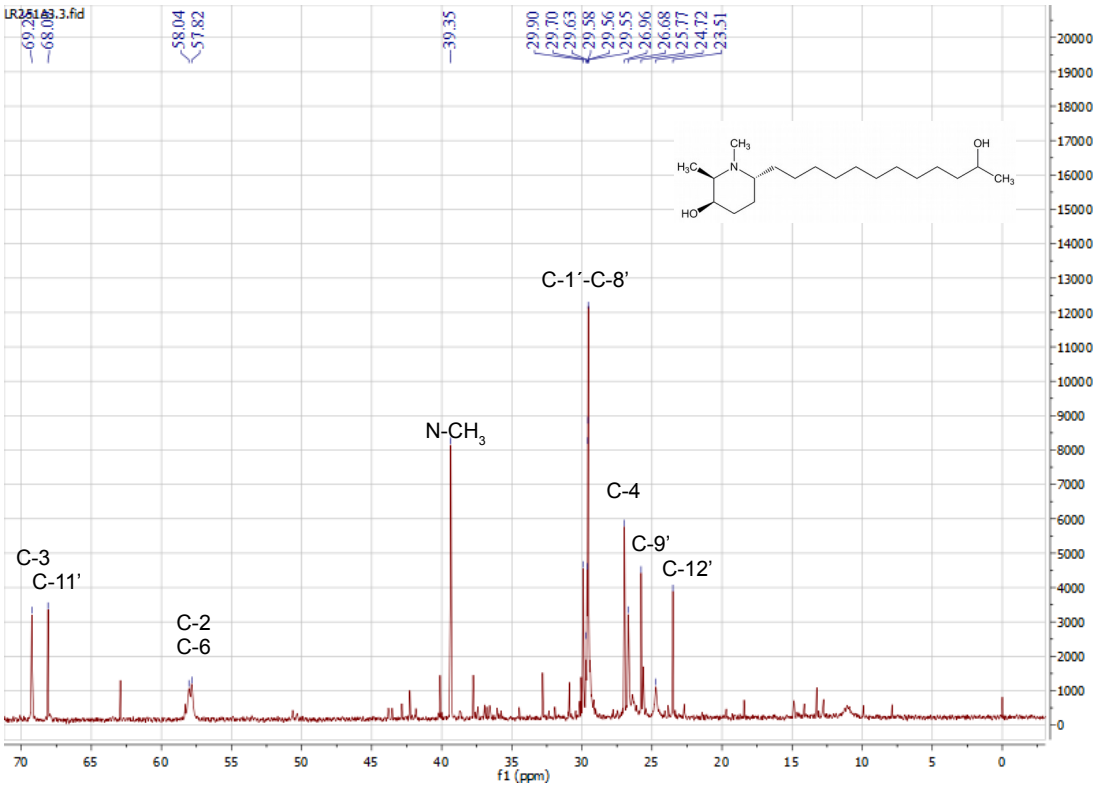


Figura 49: Espectros de carbono ^{13}C alcaloide 4.

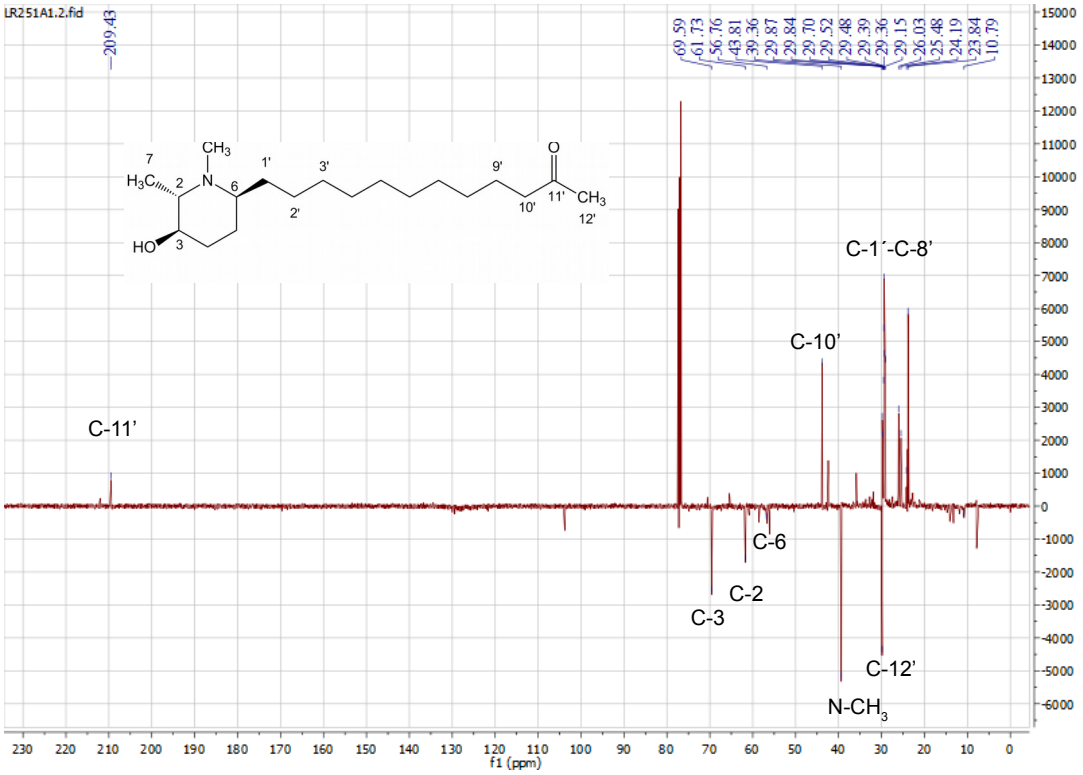


Figura 50: Espectros de carbono ^{13}C, DEPT, alcaloide 2.

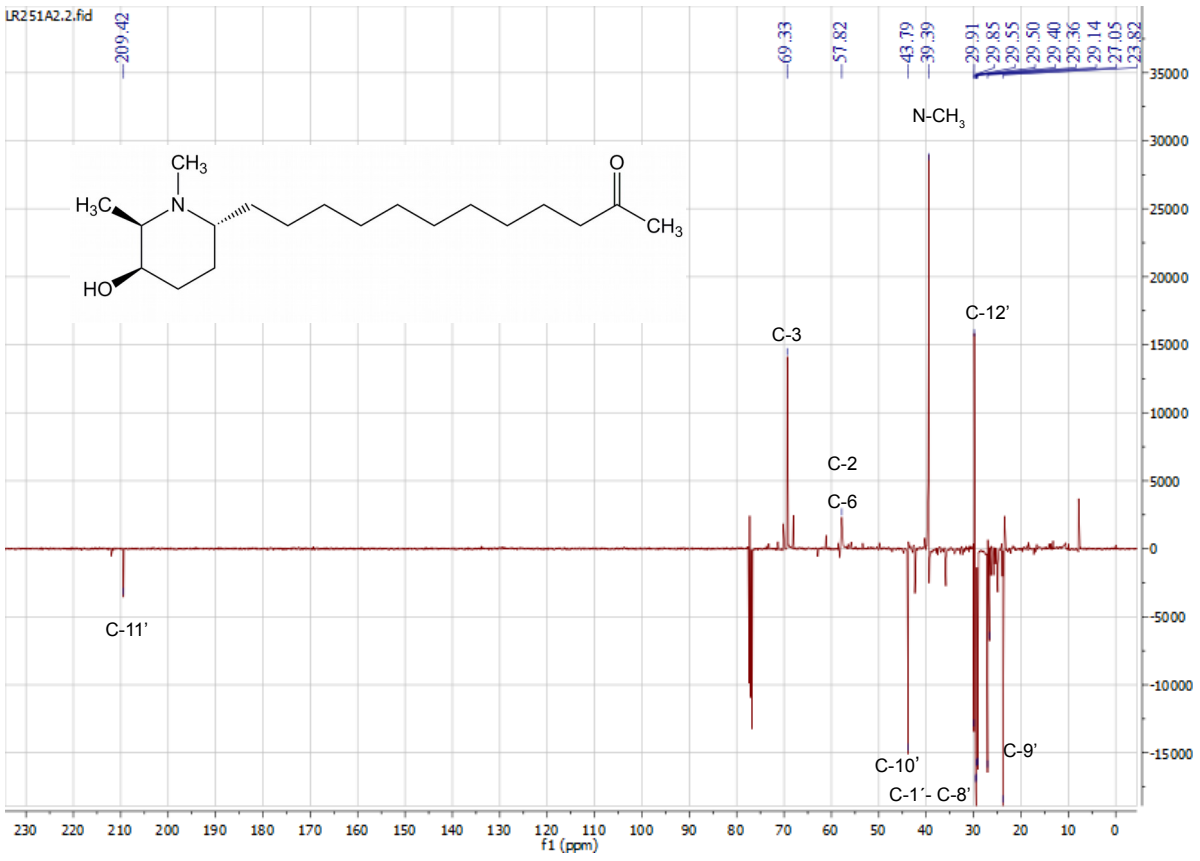


Figura 51: Espectros de carbono ^{13}C, DEPT, alcaloide 3.

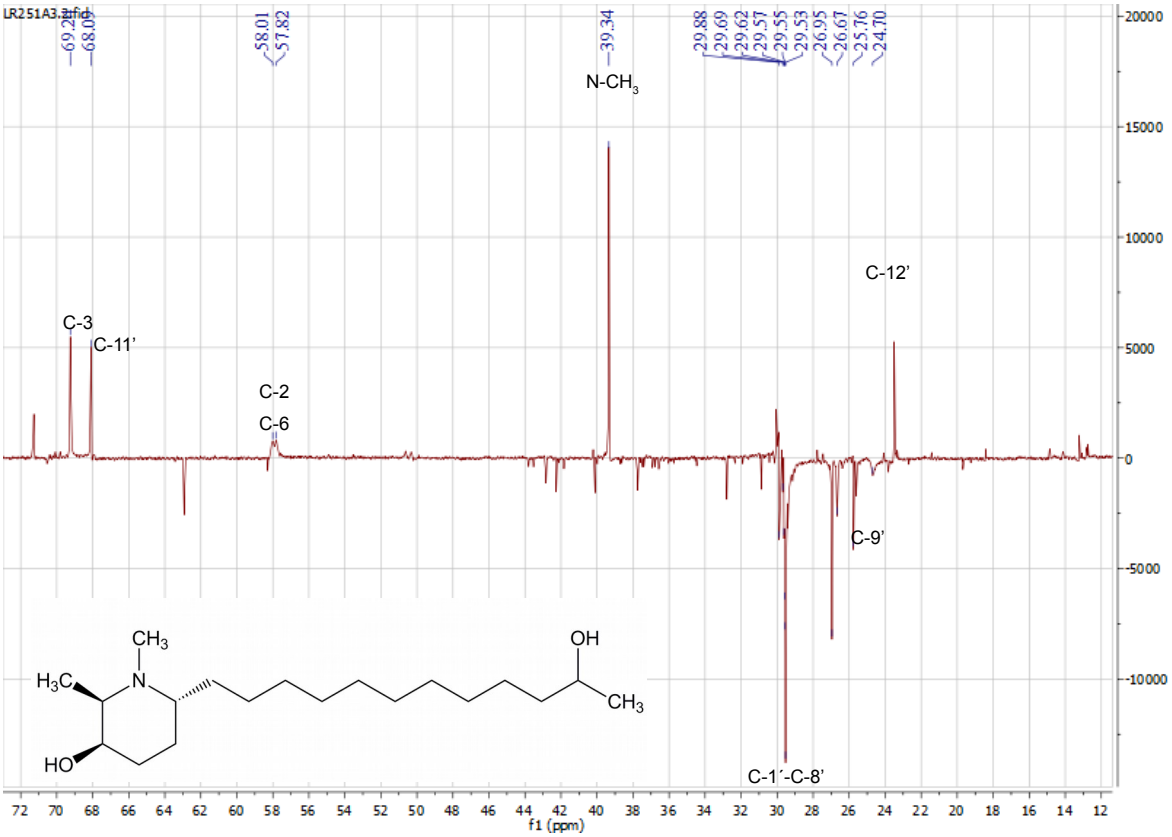


Figura 52: Espectros de carbono ^{13}C, DEPT, alcaloide 4.

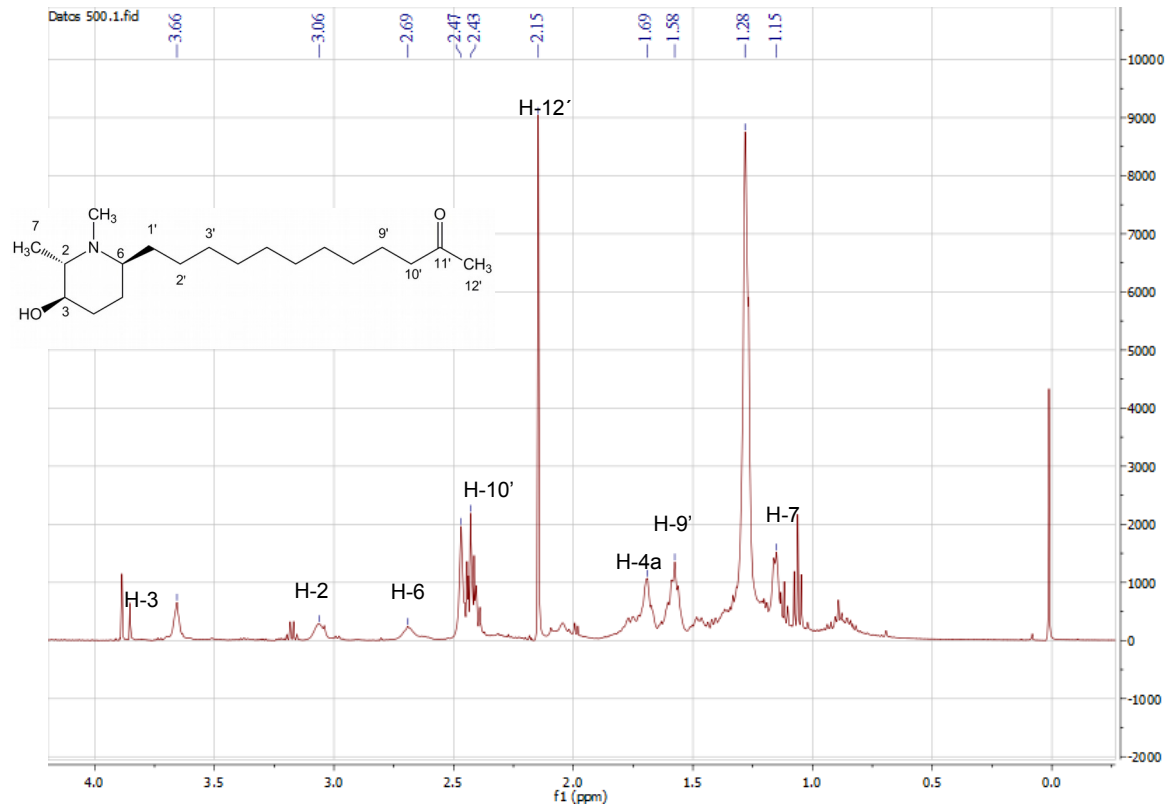


Figura 53: Espectros de protón del alcaloide 2.

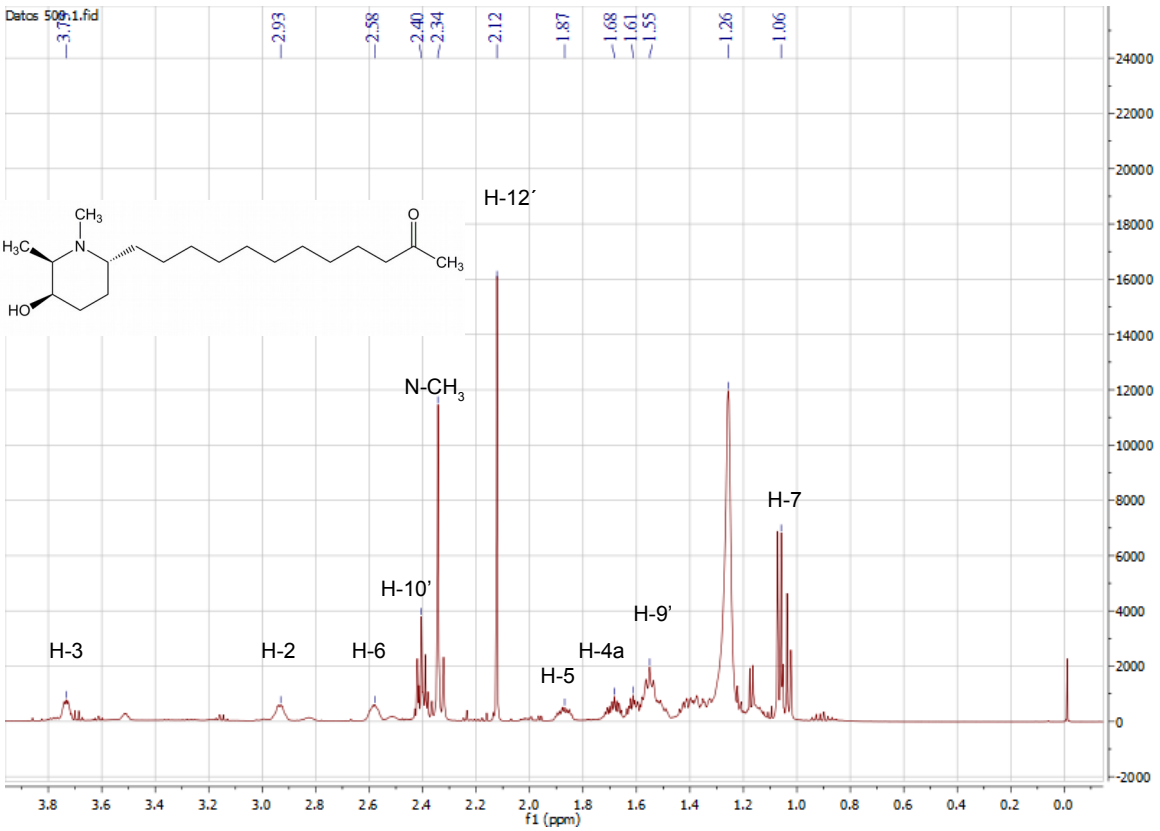


Figura 54: Espectros de protón del alcaloide 3.

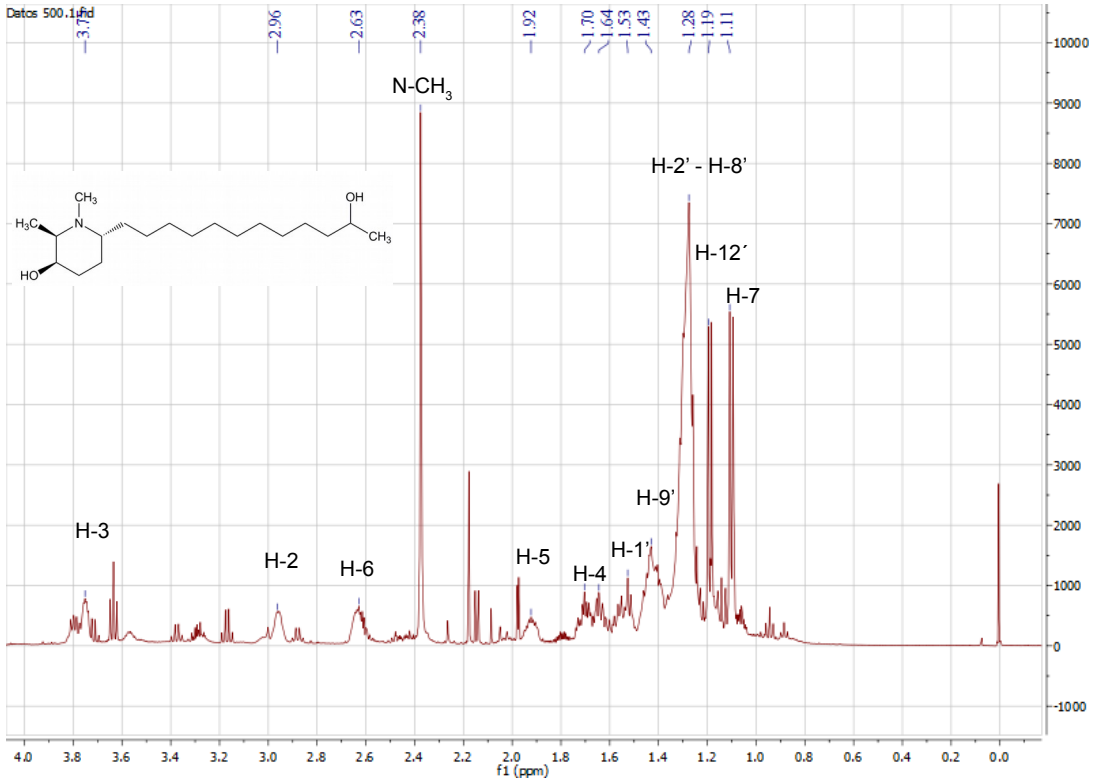


Figura 55: Espectros de protón del alcaloide 4.

En los tres alcaloides es posible establecer el sistema de espín que forma el anillo piperidínico a partir de los espectros COSY, HSQC y HMBC. Para los alcaloides 3 y 4 este sistema de espín se puede observar claramente en el espectro COSY, en el cual es posible establecer la correlación entre los protones desde la posición C-7, continuando por los protones de C-2, C-3, C-4, C-5, C-6 hasta C-1'el primer carbono de la cadena alifática (figuras 57 y 58).

Por ejemplo para el alcaloide 3 las señales provenientes del acople de los protones del sistema de espín del anillo piperidínico en el espectro COSY son las siguientes, la señal de los protones en C-7,C-2 se observa en (1.06,2.93 ppm), luego los protones en C-2,C-3(2.93, 3.73ppm); C-3,C-4 (3.73,1.63ppm); C-4,C-5(1.61,1.40ppm); C-5,C-6 (1.40,2.58ppm); C-6,C-1' (2.58,1.36 ppm) (figura 57).

Análogamente en el caso del alcaloide 4 el sistema de espín en el espectro COSY se observa a través de las correlaciones entre los protones de los carbonos respectivos (figura 58) partiendo del acople entre protones en C-7, C-2 (1.1,2.96ppm); C-2, C3(2.96,3.75ppm); C-3, C-4 (3.75,1.70); C-4, C-5 (1.70,1.44); C-5, C6 (1.44,2.64); C-6,C-1'(2.64,1.40).

El grupo N-metilo sobre el anillo piperidínico que poseen los tres alcaloides, presenta señales de ^{1}H y ^{13}C a 2.46 y 39.4 ppm para el alcaloide 2, 2.34 y 39.44 para el alcaloide 3 y 2.37 y 39.3 ppm para el alcaloide 4.

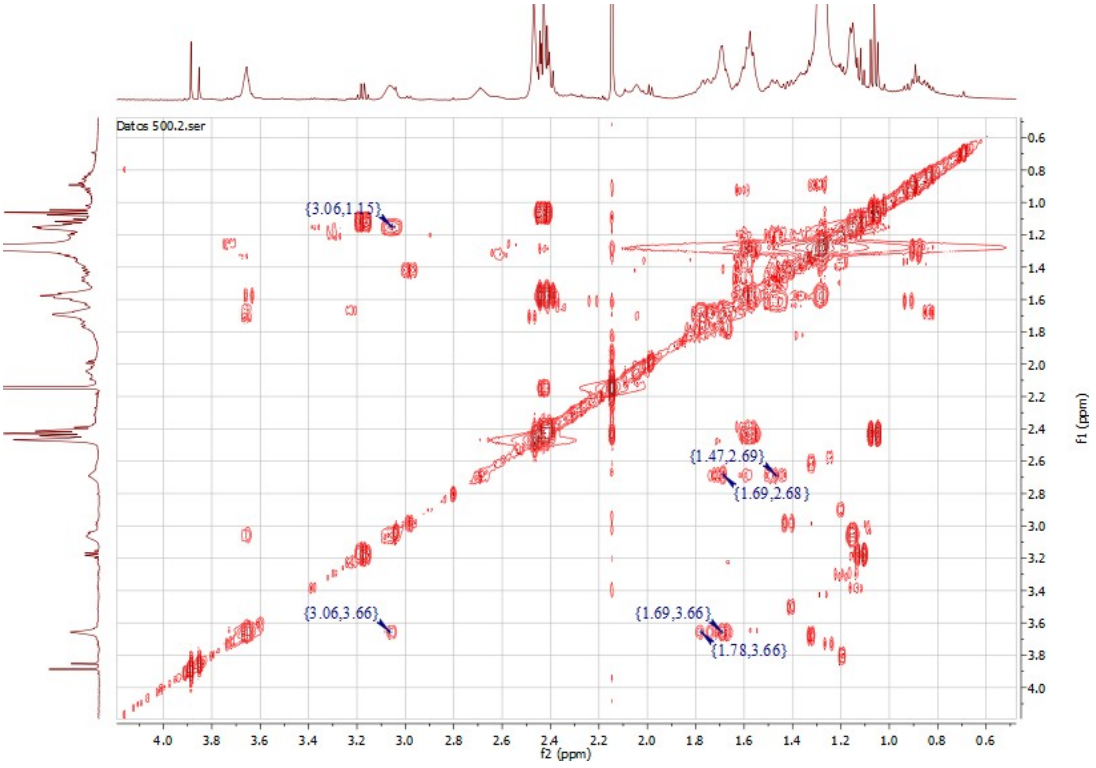


Figura 56: Espectro COSY alcaloide 2.

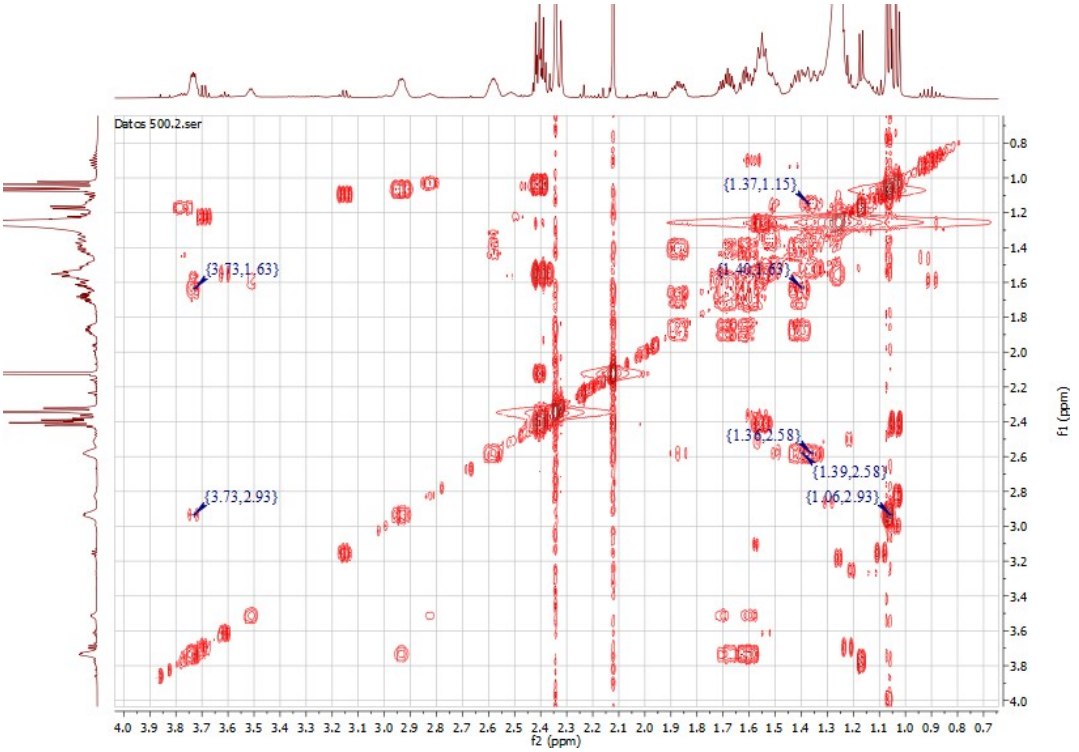


Figura 57: Espectro COSY alcaloide 3.

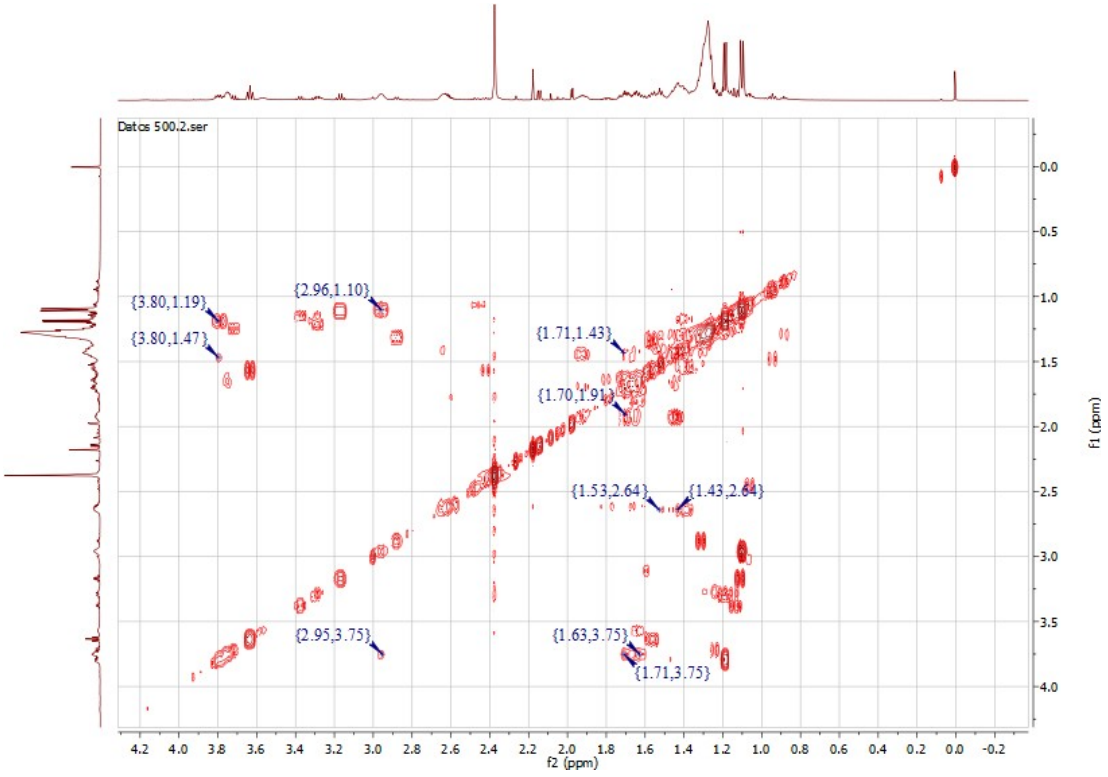


Figura 58: Espectro COSY alcaloide 4.

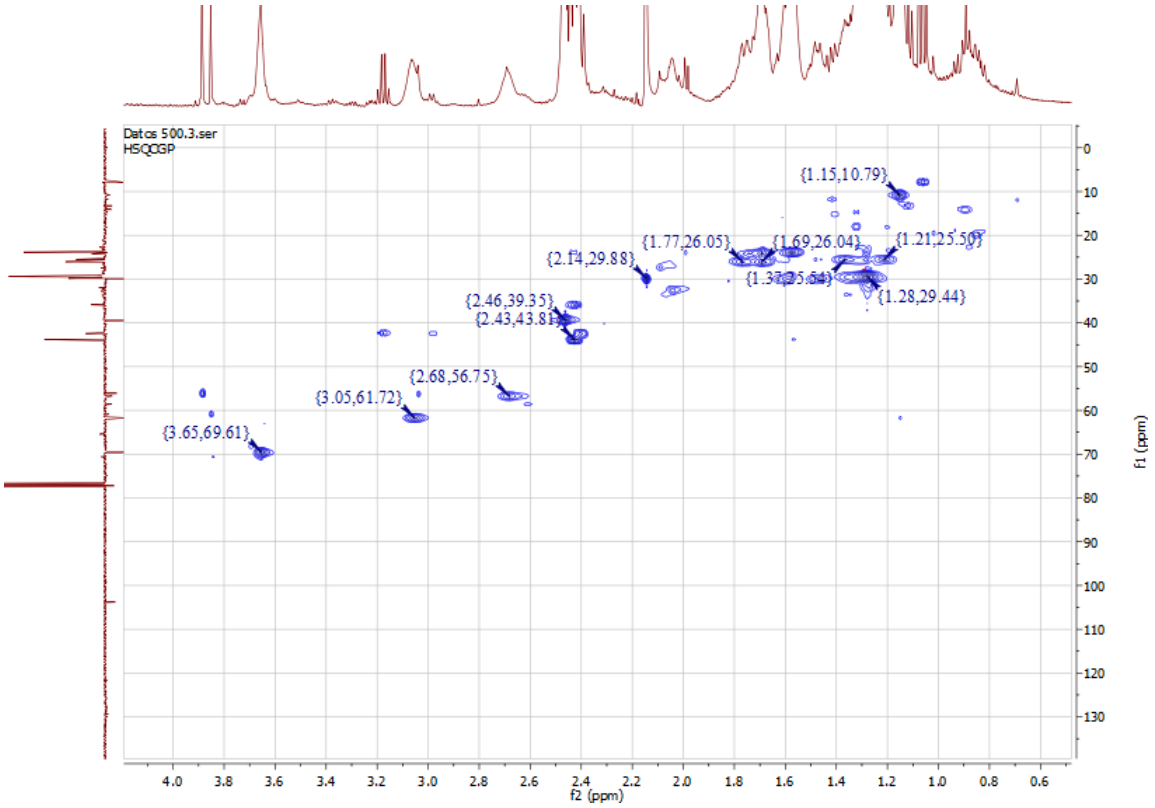


Figura 59: Espectro HSQC alcaloide 2 .

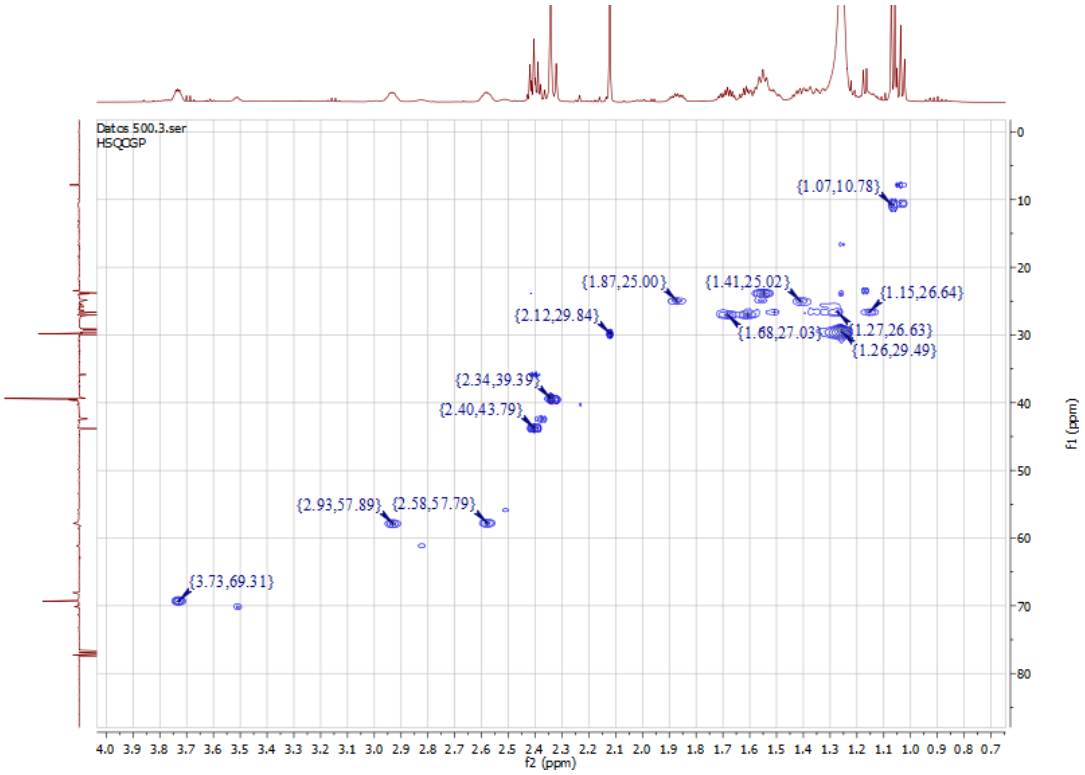


Figura 60: Espectro HSQC alcaloide 3.

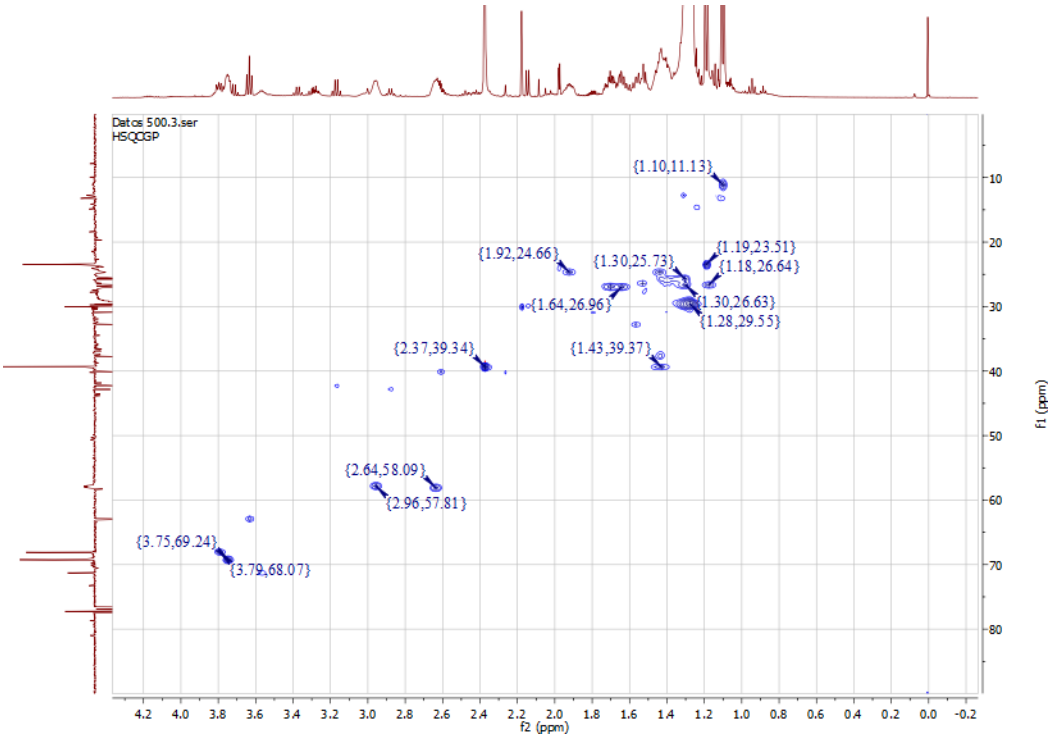


Figura 61: Espectro HSQC alcaloide 4.

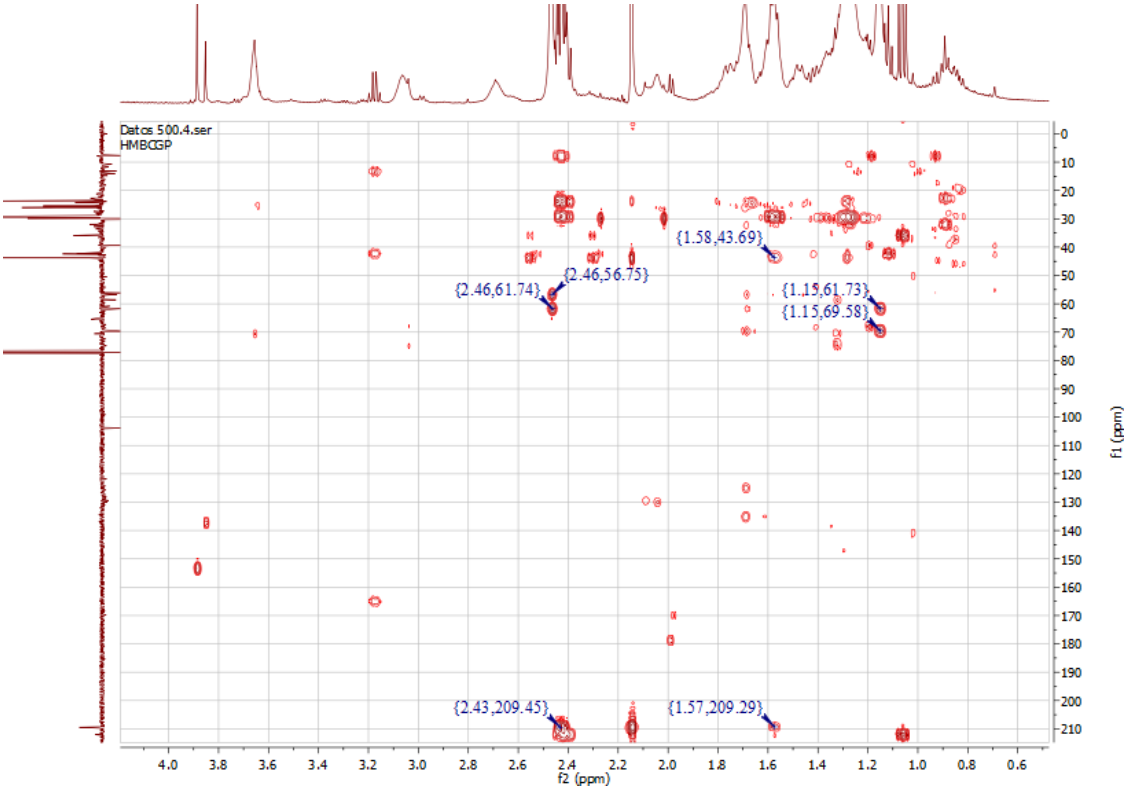


Figura 62: Espectro de HMBC alcaloide 2.

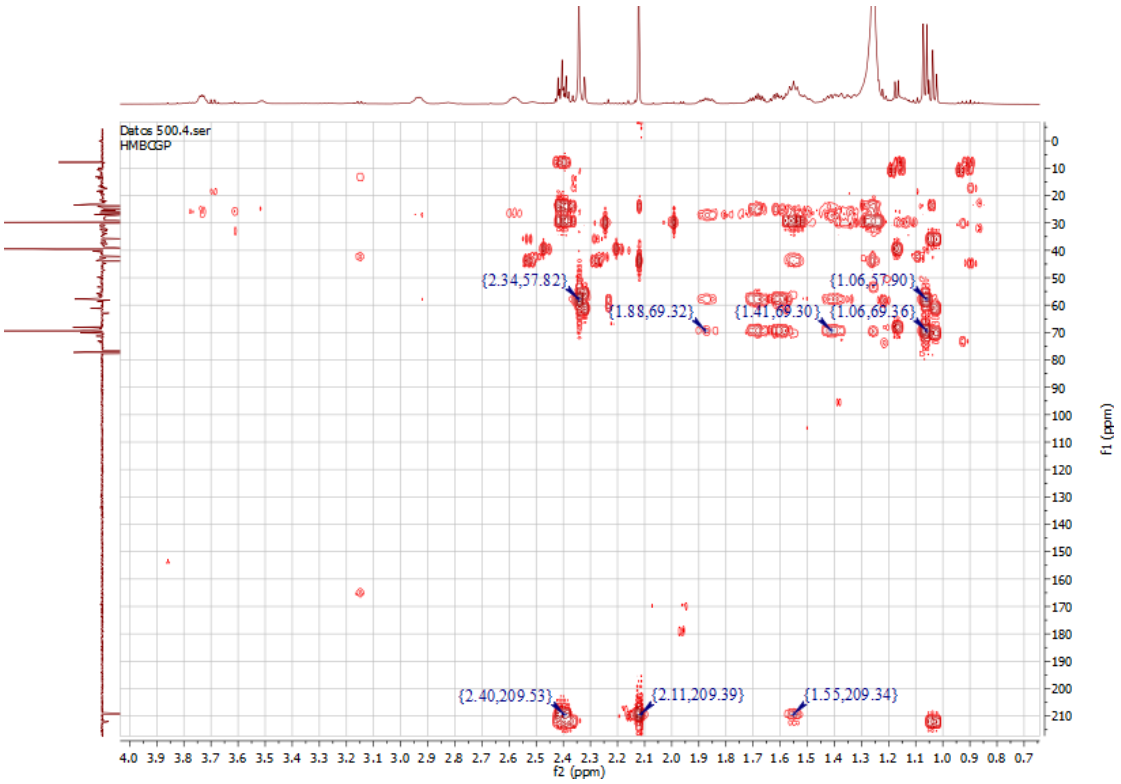


Figura 63: Espectro de HMBC alcaloide 3.

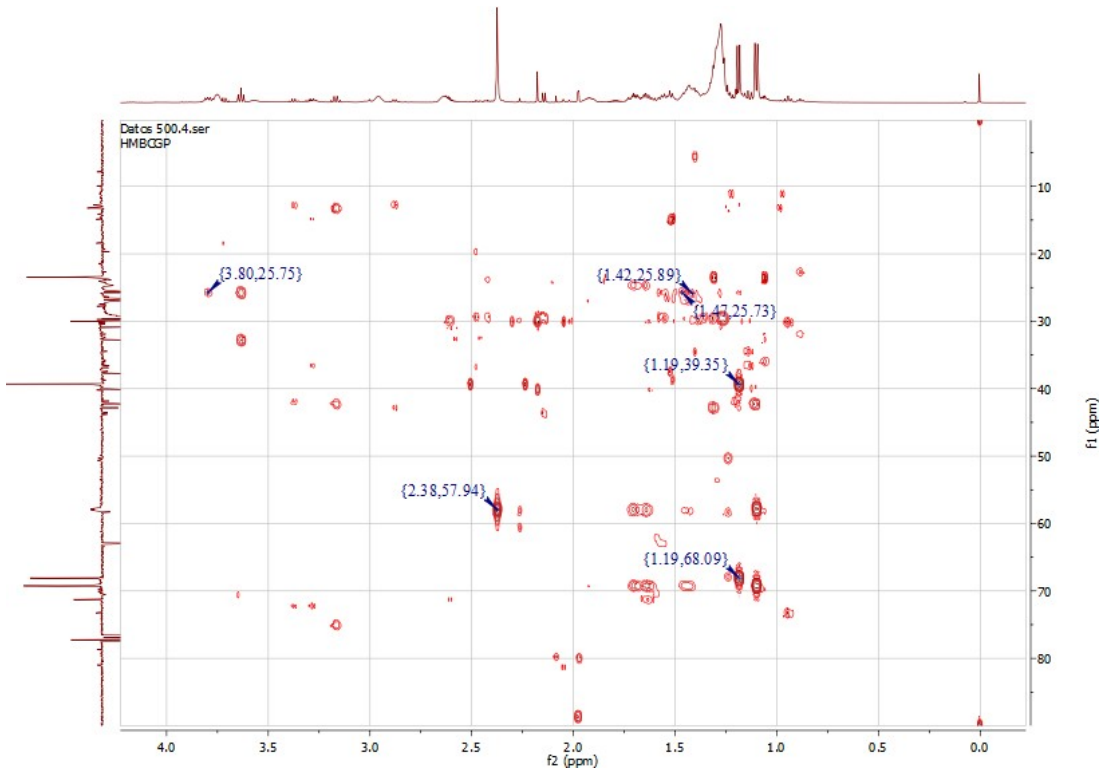


Figura 64: Espectro de HMBC alcaloide 4.

Tabla 8: Asignaciones de las señales del espectro de resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C para los alcaloides de *Prosopis affinis*.

Posición	N-metil-2-isocassina (2)		N-metil-6-isocassina (3)		N-metil-6-isocarnavalina (4)	
	δH	δC	δH	δC	δH	δC
2	3.06 (qd, 6.7, 3.8)	61.7	2.93 (qd, 6.7, 2.8)	57.8	2.96 (dq, 6.7, 2.6)	58
3	3.66 (ddd, 3.8, 4.2, 3.0)	69.6	3.73 (ddd, 7.0, 3.6, 2.8)	68	3.75 (ddd, 6.8, 3.4, 2.6)	69.2
4	1.76 (dddd, 12.8, 9.6, 7.6, 3.0)	26	1.69 (dddd, 13.2, 8.6, 4.4, 3.6)	27	1.70 (dddd, 13.4, 8.8, 4.5, 3.4)	27
	1.69 (dddd, 12.8, 5.1, 4.2, 4.2)		1.61 (dddd, 13.2, 7.6, 7.0, 4.4)		1.63 (dddd, 13.4, 7.2, 6.8, 4.3)	
5	1.61 (dddd, 13.4, 7.6, 5.1, 3.8)	29.8	1.87 (dddd, 13.4, 8.6, 4.4, 4.2)	25	1.92 (dddd, 13.6, 8.8, 4.3, 4.1)	24.7
	1.46 (dddd, 13.4, 10.2, 9.6, 4.2)		1.40 (dddd, 13.4, 6.5, 7.6, 4.4)		1.44 (dddd, 13.6, 6.6, 7.2, 4.5)	
6	2.68 (m)	56.7	2.58 (dddd, 9.5, 6.5, 4.2, 3.2)	57.8	2.64 (dddd, 9.5, 6.6, 4.1, 3.2)	57.8
7	1.15 (bd, 6.7)	10.8	1.06 (d, 6.7)	10.8	1.10 (d, 6.7)	11.1
1'	1.69 (m)	24.2	1.51 (m)	26.7	1.53 (m)	26.4
			1.37 (m)		1.40 (m)	
2'	1.37 (m)	25.5	1.28 (m)	26.7	1.30 (m)	26.7
	1.21 (m)		1.15 (m)		1.17 (m)	
3'	1.28 (m)	29.7	1.26 (m)	29.9	1.28 (m)	29.9
4'	1.28 (m)	29.5	1.26 (m)	29.6	1.28 (m)	29.7
5'	1.28 (m)	29.5	1.26 (m)	29.5	1.28 (m)	29.6
6'	1.28 (m)	29.4	1.26 (m)	29.4	1.28 (m)	29.6
7'	1.28 (m)	29.4	1.26 (m)	29.4	1.28 (m)	29.5
8'	1.28 (m)	29.2	1.26 (m)	29.1	1.28 (m)	29.5
9'	1.57 (tt, 7.4, 7.1)	23.8	1.55 (tt, 7.5, 7.2)	23.8	1.30 (m)	25.8
10'	2.43 (t, 7.4)	43.8	2.40 (t, 7.5)	43.8	1.46 (m)	39.3
					1.41 (m)	
11'	–	209.4	–	209.4	3.79 (qdd, 6.7, 6.2, 4.7)	68.2
12'	2.15 (s)	29.9	2.12 (s)	29.9	1.19 (d, 6.2)	23.5
N-CH_3	2.46 (bs)	39.4	2.34 (s)	39.4	2.37 (s)	39.3

La estructura de los alcaloides aislados de *P. nigra* y *P. affinis* presenta varias característica que son comunes a todos los alcaloides hasta ahora reportados del género *Prosopis* [156,158,159,168,170,172–174].

Al igual que los alcaloides hasta ahora reportados los identificados en ambas especies poseen un anillo piperidínico sustituido en C-2, C-3 y C-6. Estos poseen un carbono unido a C-2, un oxígeno en C-3 y una cadena alifática en C-6. En particular varios poseen el mismo patrón de sustitución que los alcaloides asilados de *P. nigra* y *P. affinis,* este es un metilo en C-2 y un hidroxilo en C-3 . Los alcaloides que presentan estos grupos son la julifloridina aislada de *P. juliflora* [159], así como la prosafrina y la prosafrinina aisladas de *P. africana* [169]. Otra característica que comparten con estos alcaloides es la presencia de una cadena alifática de 12 carbonos unida a C-6. Esta cadena puede tener un grupo carbonilo en C-7' como ocurre en la isoprosopinina, en C-10' (prosofillina, prosafrinina, prosopinina) o en C-11' (alcaloides de *P. affinis* y *P. nigra* aislados).

4.2. Caracterización de la corteza de *Eucalyptus* spp.:

4.2.1. Composición química:

Para las tres muestras de corteza de *Eucalyptus* se determinó el contenido de los componentes principales, glucanos, xilanos y lignina así como cenizas y acetilos. Estos componentes se determinaron por duplicado, se efectuó el análisis de varianza y aplicó el test de Tukey de comparaciones múltiples a los efectos de comparar los resultados. En la tabla 9 se pueden observar los valores de contenido de glucanos para las tres muestras, estos valores son el promedio de dos repeticiones. El contenido de los glucanos en el caso de *E. grandis* no se diferencia significativamente de los valores de las otras cortezas con alfa 0.05. Por otro lado se observa una diferencia significativa en el contenido de glucanos entre las cortezas de *E. dunnii* y el híbrido el cual tiene un contenido significativamente menor. Los valores obtenidos de glucanos para las tres muestras se encuentran dentro del rango de valores reportados para madera de *Eucalyptus* spp., el cual va de 35.5% [49] a 62.5% [50]. Aunque fuera del rango de los datos reportados para glucanos en corteza de *Eucalyptus* spp. el cual va del 50 al 56% [60,61].

Al analizar el contenido de xilanos este no se diferencia significativamente entre las tres muestras. El porcentaje observado de xilanos para las tres muestras se encuentra dentro del rango de datos reportados para corteza el cual abarca de 8.6% [81] a 23.7% [60].

Asociados a los xilanos se encuentran los grupos acetilos los cuales se encuentran unidos por enlaces éster a las unidades de xilosa. Su contenido se diferencia significativamente para la corteza del híbrido el cual es significativamente menor al contenido de las otras dos.

El contenido de lignina tanto lignina insoluble, soluble como lignina total, no se diferenció significativamente para las tres muestras de corteza. En la tabla 9 se listan los resultados para cada muestra siendo, estos el promedio de dos repeticiones. Los valores obtenidos de lignina total se encuentran en el rango de valores de corteza reportados para *Eucalyptus,* el cual va de 11.6% para *E. botryoides* [114] a 26.7% para *E. resinifera* [114].

En el caso de los extractivos totales estos incluyen todos los compuestos extraídos en las dos etapas desarrolladas de remoción, la primera con acetona en soxhlet y la segunda con agua caliente. Se observa que los valores de contenido de extractivos para las tres muestras abarcan un amplio rango, dado que la muestra que tiene más extractivos (la corteza del híbrido) casi duplica a la de menor contenido (la muestra de *E. dunnii*). Aunque el contenido de extractivos es muy diferente para las tres muestras los valores se encuentran dentro del rango reportado de contenido de extractivos totales para corteza de *Eucalytptus* spp. [61,81,114,210–212] el cual se encuentra entre 5.5% [114] para *E. resinifera* a 26.6% para *E. grandis* [81].

Tabla 9: Composición química de corteza de *Eucalytpus* spp.

Muestra	Glucanos (%)	Xilanos (%)	Lignina soluble (%)	Lignina insoluble (%)	Lignina Total (%)	Acetilos (%)	Cenizas (%)	Extractivos totales (%)
E. dunnii	48.1 a	13.2 a	2.8 a	17.3 a	20.2 a	3.6 a	4.0 a	14.4
E. grandis	44.2 ab	12.9 a	3.5 a	15.4 a	18.9 a	3.7 a	6.8 b	11.3
Híbrido *Eg-Ed*	39.7 b	11.5 a	4.1 a	17.0 a	21.1 a	3.2 b	7.4 b	21.2

Los valores indicados con la misma letra no son significativamente diferentes.

Al analizar el contenido de cenizas, esta es significativamente más alta para la corteza de *E. dunni* y del híbrido en relación a la corteza de *E. grandis.* Los valores obtenidos se encuentran en el rango reportado de contenido de cenizas de corteza de *Eucalyptus* spp. [60,61,81,110,114,210,211,213,214] el cual abarca de 1.7 % para *E. resinifera* [114] a 12.1% para *E. globulus* [211]. En particular el contenido de ceniza de la muestra de *E. grandis* se encuentra en el rango del contenido reportado para corteza de esta especie, de 3.4% [114] a 7.1%[81]. Dado que las cenizas observadas en la corteza provienen de los minerales contenidos en ella, se estudió la muestra de *E. grandis* a los efectos de determinar si era posible observarlos. Se eligió esta especie considerando que es una de las dos con mayor contenido de cenizas. Al observar al microscopio cortes transversales y radiales de la muestra fue posible observar la presencia de inclusiones minerales (cristales) dentro de las células del parénquima axial (figura 65).

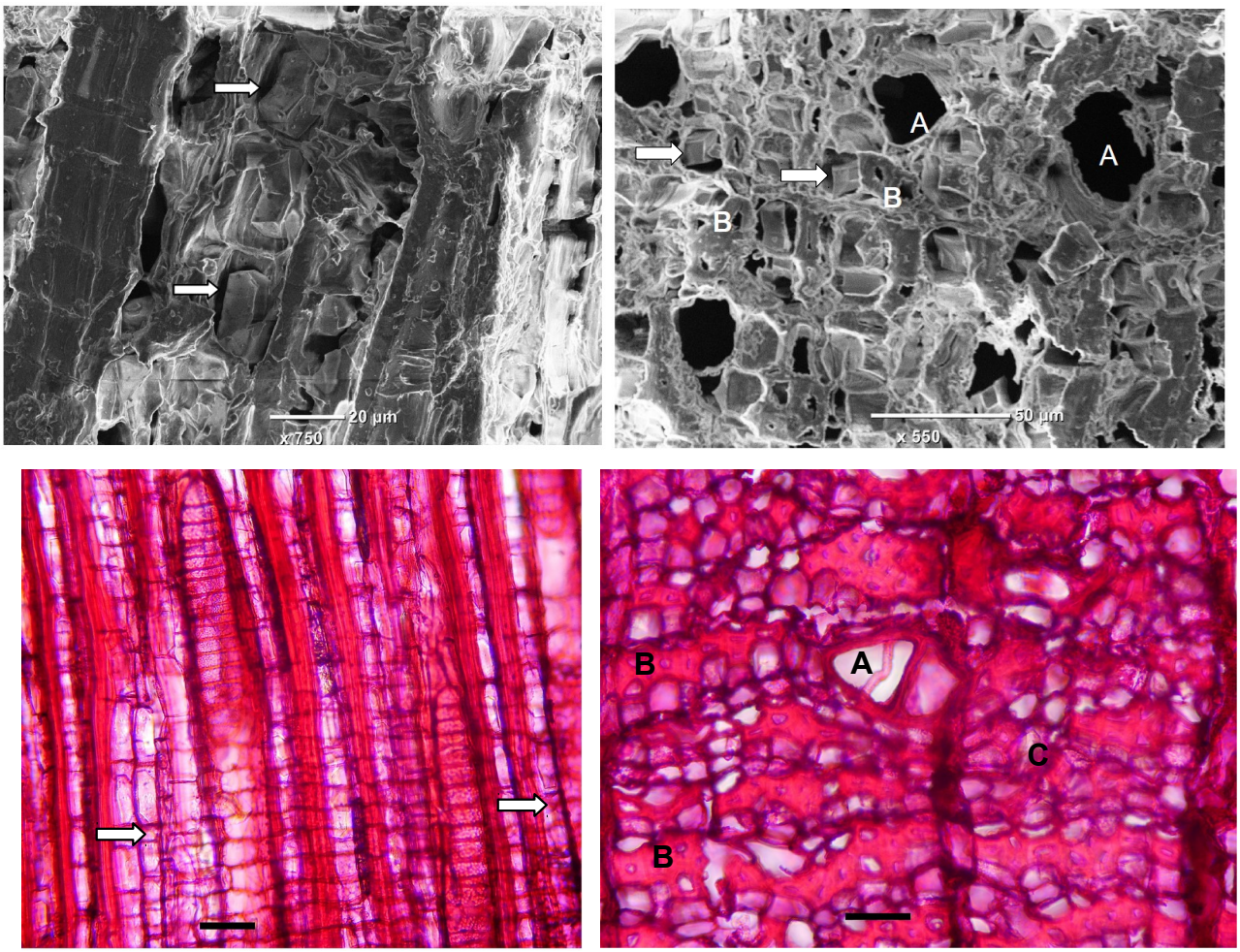


Figura 65: Microfotografías de corteza de *E. grandis*, las flechas en blanco indican los cristales, A tubos cribosos, B fibras, C parénquima(las escalas en las fotos de microscopio óptico corresponden a 30 µm).

El alto contenido de cenizas se puede relacionar con la muy abundante presencia de cristales distribuidos en las células del parénquima axial. Los cristales se observan claramente tanto en el corte transversal como en el radial (figura 65) y presentan forma prismática. Este tipo de cristales en las plantas están formados por oxalato de calcio [215,216], por lo cual puede suponerse que ésta es la composición de los cristales observados.

4.2.2. Caracterización de la lignina de corteza de *Eucalyptus* spp.:

La caracterización de la lignina se efectuó a partir de la lignina extraída con dioxano ácido y se determinó el peso molecular de esta, la relación S/G y la presencia de los principales grupos funcionales que la forman mediante espectroscopía IR.

Las cantidades obtenidas a partir de las extracciones con dioxano ácido de las cortezas se muestran en la tabla 10. El mayor porcentaje obtenido fue para la muestra de corteza de *E. dunnii*.

Tabla 10: Cantidad de lignina extraída de las cortezas.

Corteza	Lignina extraida (%)
*Hibrido E. g*E .d*	3.4
E. grandis	4.0
E. dunnii	6.6

4.2.2.1. Pirólisis-espectrometría de masas-cromatografía de gases de las ligninas:

Las muestras de lignina extraída se pirolizaron obteniéndose los productos que se listan en la tabla 11. Para las cortezas estudiadas los productos más abundantes de la pirólisis son 4-vinilsiringol, siringol, guayacol, 4-vinilguayacol y 4-metilsiringol, de estos, tres son derivados de las unidades siringílicas. Al determinar la relación entre las unidades sirigílicas y guayacílicas (S/G), se observa que la lignina presenta una mayor proporción de unidades siringílicas. Para las tres ligninas los valores obtenidos de relación S/G son similares (tabla 11).

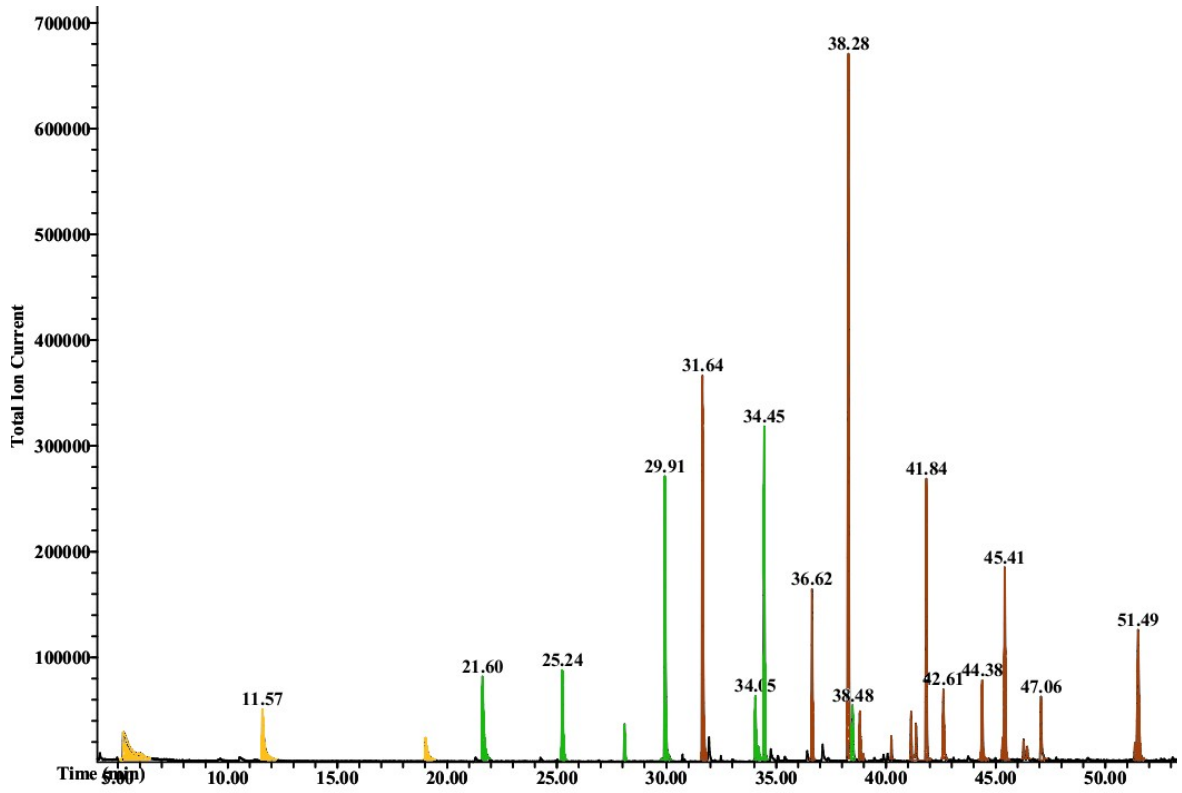


Figura 66: Cromatograma de los productos de la pirólisis de lignina de corteza de *Eucalyptus grandis* (en amarillo derivados de los azucares, en verde los derivados de las unidades guayacílicas y en marrón derivados de las unidades siringílicas).

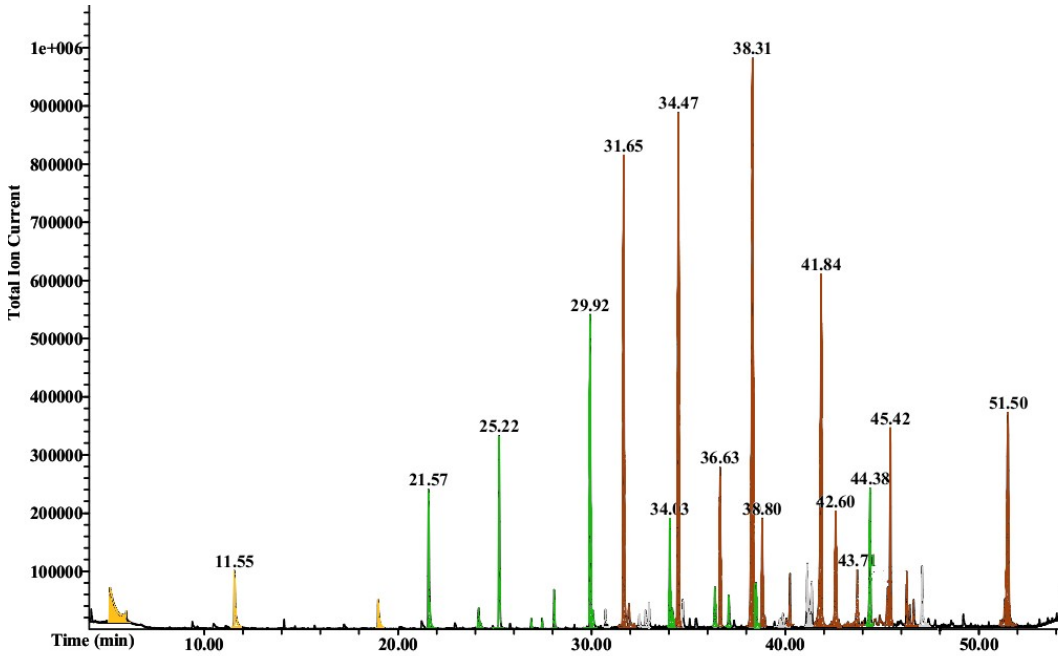


Figura 67: Cromatograma de los productos de la pirólisis de lignina de corteza de *Eucalyptus dunnii.* (en amarillo derivados de los azucares, en verde los derivados de las unidades guayacílicas, en marrón derivados de las unidades siringílicas).

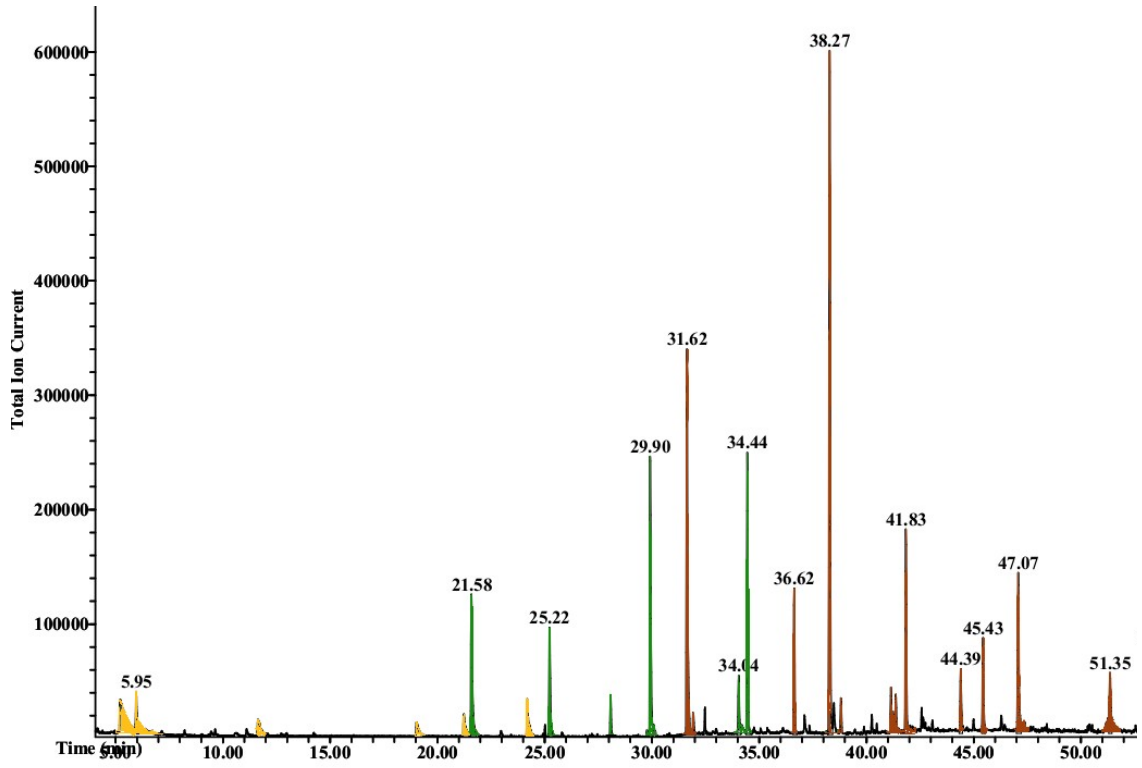


Figura 68: Cromatograma de los productos de la pirólisis de lignina de corteza del *Híbrido de E. grandis* X *E. dunnii.* (en amarillo derivados de los azucares, en verde los derivados de las unidades guayacílicas, en marrón derivados de las unidades siringílicas).

Tabla 11: Principales productos de la pirólisis de la lignina extraída con dioxano ácido y su abundancia molar relativa (% del área total del cromatograma de los productos identificados).

Compuesto	RT (min)	Lignina Híbrido *Eg x Ed*	Lignina *E. grandis*	Lignina *E. dunnii*	Origen
Acetic acid	5.96	4.0	0.0	5.9	C
Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	11.59	0.0	4.2	2.6	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one	18.97	0.0	0.0	1.2	C
Guaiacol	21.58	8.8	6.0	4.5	G
4-Methylguaiacol	25.23	5.0	4.0	4.6	G
4-Ethylguaiacol	28.07	1.5	1.2	0.8	G
4-Vinylguaiacol	29.91	11.1	10.8	7.0	G
Syringol	31.63	15.8	13.7	11.2	S
trans-Isoeugenol	34.04	2.0	1.8	2.2	G
4-methylsyringol	34.44	9.1	9.5	11.2	S
Vanillin	34.71	0.0	0.0	0.7	G
syringol,4-ethyl	36.63	4.1	4.4	3.0	S
Acetoguaiacone	37.08	0.0	0.0	0.8	G
Syringol, 4-vinyl	38.28	21.4	19.7	15.3	S
Guaiacyl acetone	38.49	0.0	1.6	1.0	G
Syringol, 4- allyl-	38.81	1.0	1.1	1.8	S
Syringol, 4-propenyl- (*trans*)	41.84	5.6	6.9	8.5	S
Syringaldehyde	42.61	0.0	2.4	2.6	S
Acetosyringone	44.39	1.9	2.5	2.8	S
Coniferaldehyde	45.30	0.0	0.0	1.4	G
Syringyl acetone	45.43	2.4	4.9	3.3	S
Sinapyl alcohol (trans)	47.07	4.8	0.0	0.4	S
Sinapaldehyde	51.50	0.0	5.3	6.4	S
	Relación S/G	**2.3**	**2.7**	**2.9**	

El origen de los productos observados en el cromatograma son, carbohidratos (C), unidades de p-hidroxifenilo (H), unidades guayacílicas (G), unidades siringílicas (S).

4.2.2.2. Espectroscopía FTIR:

La lignina posee una multiplicidad de grupos funcionales que presentan absorción en el infrarrojo entre ellos se encuentran los anillos aromáticos, los grupos hidroxilo, carbonilo, metilo y metileno [217]. Estos están directamente relacionados a los diferentes picos observados en las ligninas de corteza de las muestras de *Eucalyptus* spp. estudiadas. Para las tres ligninas se observa que las principales señales en el IR se encuentran a 3400, 1610, 1320, 1224 y 1124cm-1 (tabla 12).

Tabla 12: Picos principales del espectro FTIR.

Lignina *E. grandis*		**Lignina *E. dunnii***		**Híbrido *E. g X E. d***	
Número de onda [cm-1]	Abs	Número de onda [cm-1]	Abs	Número de onda [cm-1]	Abs
3407.6	1.66	3433.64	0.81	3389.28	1.02
2936.09	0.89	2938.02	0.44	2923.56	0.65
1723.09	0.97	1727.91	0.42	2851.24	0.48
1597.73	1.36	1615.09	1.59	2361.41	0.22
1506.13	1.07	1506.13	0.53	1718.26	0.62
1461.78	1.30	1460.81	0.62	1616.06	0.95
1423.21	1.10	1422.24	0.52	1509.03	0.65
1327.75	1.36	1315.21	1.20	1456.96	0.78
1223.61	1.52	1223.61	0.65	1327.75	0.80
1124.3	1.82	1124.3	0.86	1223.61	0.93
1034.62	1.37	1034.62	0.59	1123.33	0.94
				1039.44	0.77

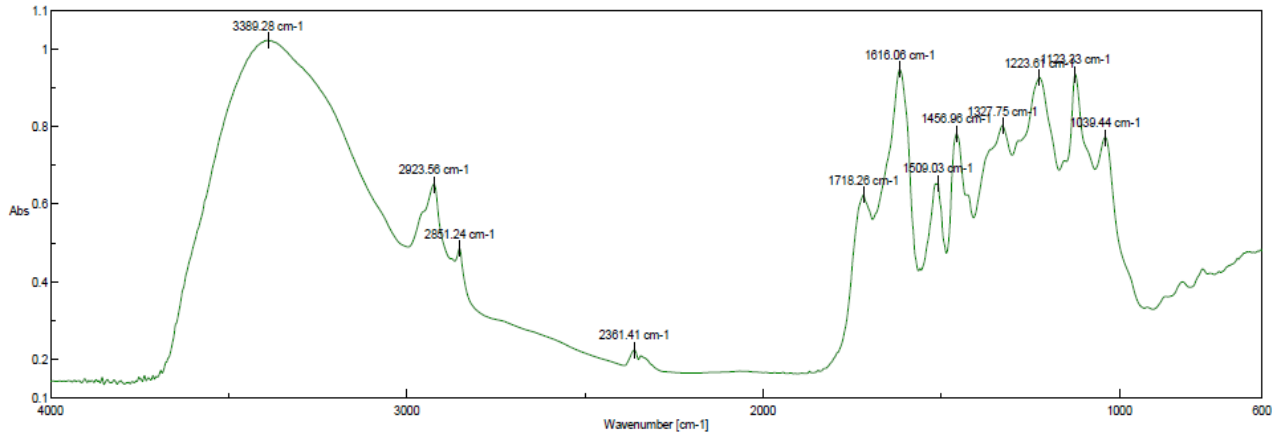


Figura 69: FTIR de lignina de la corteza de *Eucalyptus grandis*.

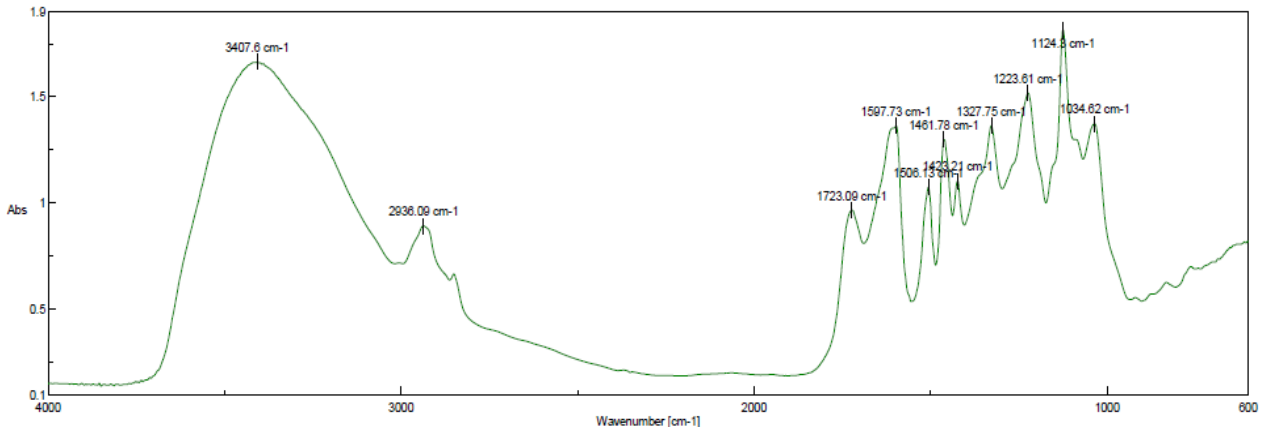


Figura 70: FTIR de lignina de corteza de híbrido *E. dunnii X E.grandis*.

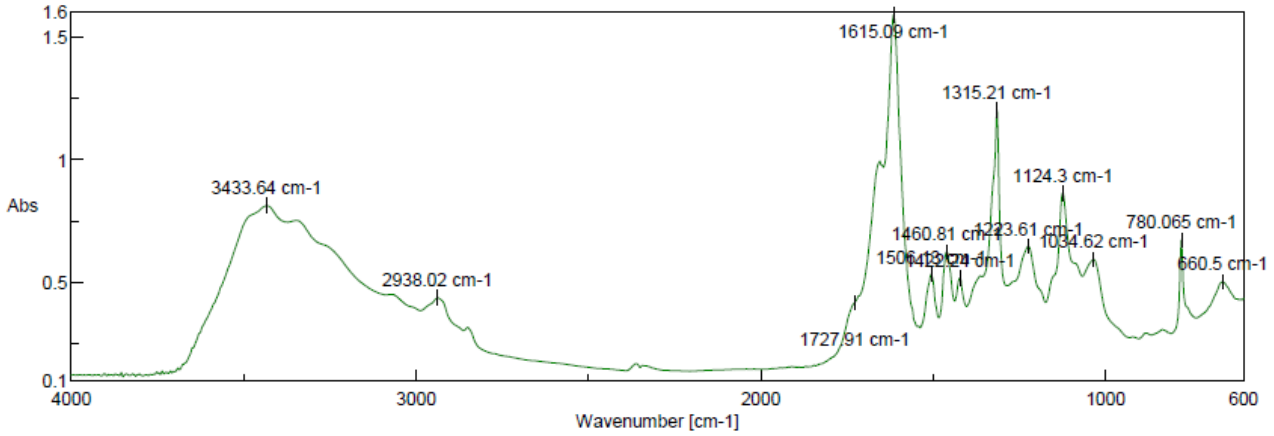


Figura 71: FTIR de lignina de corteza de *E.dunnii.*

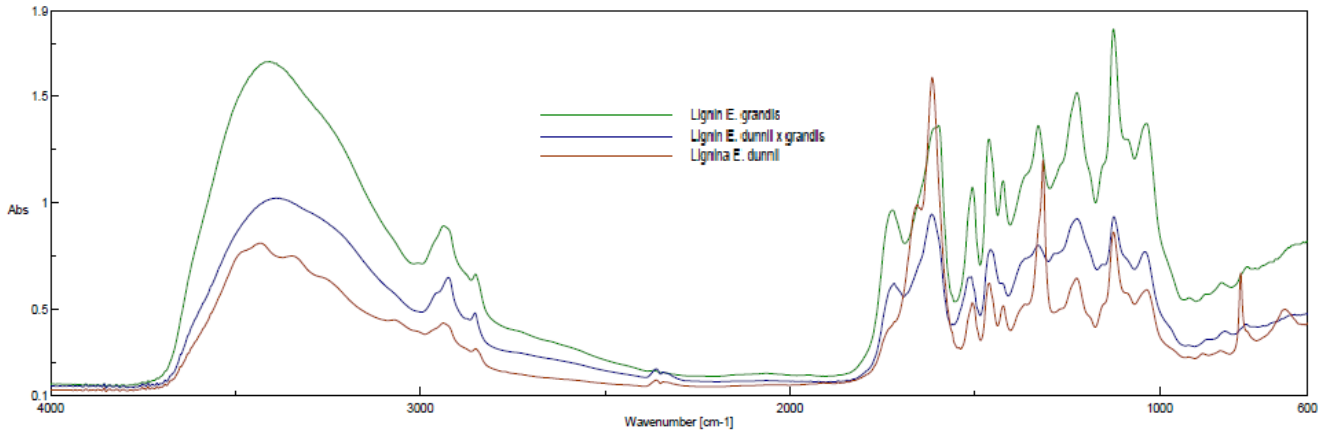
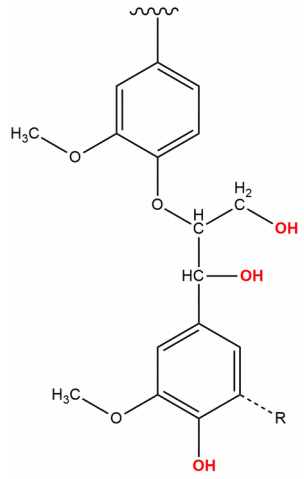


Figura 72: Espectro infrarrojo de lignina de las tres cortezas.

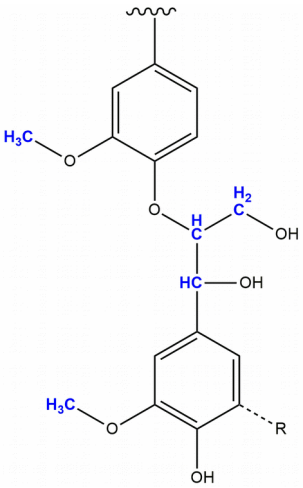
La señal a 3400 cm-1 es la de mayor intensidad para las tres muestras. Esta señal es característica de los grupos hidroxilos y puede provenir tanto de los hidroxilos fenólicos como de los hidroxilos unidos a carbonos primarios o secundarios (ej. hidroxilos bencílicos) que se encuentran en las cadenas alifáticas de la lignina (figura 72). Las señales de desplazamiento, 1610, 1320 y 1124 cm-1 están directamente relacionadas a las unidades siringílicas. Estas como se observó al efectuar la pirólisis de las muestras (tabla 11), son las que se encuentran en mayor proporción en las ligninas de las tres cortezas. En particular las señales a 1320 y 1124cm-1 son características de las unidades siringílicas dado que prácticamente no se observan en ligninas que presentan solo unidades guayacílicas [218] por lo que son utilizadas como señales para identificar ligninas que presentan unidades siringílicas. En particular la señal a 1320 cm-1 es en general muy fuerte para latifoliadas [219], en el caso de las ligninas estudiadas es la segunda señal en intensidad

para la lignina de corteza de *Eucalyptus dunnii*. La señal a 1320 cm-1 corresponde a los enlaces éter C_{aril}-O, en este grupo se encuentran los enlaces C-O entre el carbono del anillo aromático y el oxígeno de los grupos metoxilo así como el enlace O-4 de los enlaces β-*O*-4 y α-*O*-4 entre diferentes unidades de lignina (figura 73) [220]. La alta intensidad de esta señal puede estar asociada a que los enlaces éter del anillo aromático son en conjunto la gran mayoría de los enlaces que presenta la lignina. En particular en los *Eucalyptus* entre el 46 y el 81% de las unidades que forman la lignina poseen enlaces éter del tipo β-*O*-4 [111,221] y todas las unidades poseen uno o dos grupos metoxilo en las unidades guiacílicas o siringílicas. Por lo tanto, es de esperar que junto con la señal a 1224 cm-1, la cual corresponde al mismo enlace, sean de las más importantes en el espectro IR. La señal a 1224 cm-1 es la tercera en intensidad para *E. grandis* y la cuarta en intensidad para el híbrido de *E. grandis* y *E. dunnii.*

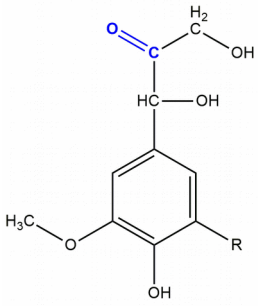
Además de enlaces éter aromáticos las ligninas presentan enlaces éter alifáticos [220], como el que ocurre entre el carbono β de la cadena alifática y el oxígeno del anillo aromático β-*O* del enlace β-*O*-4 y el enlace éter del metilo que se encuentra en el grupo metoxilo unido al anillo aromático (figura 72). Estos enlaces éter alifáticos producen una señal en el IR a 1034cm-1. La proporción de estos enlaces es muy alta dado que la mayoría de ellos presentan enlaces éter alifáticos.

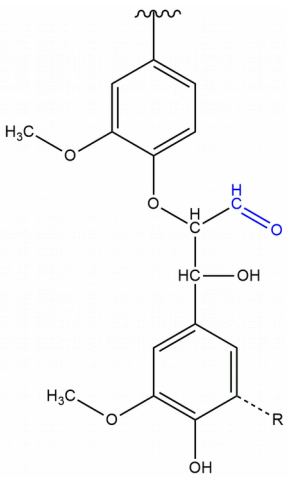


Estiramiento de OH
Número de onda: 3400 cm-1

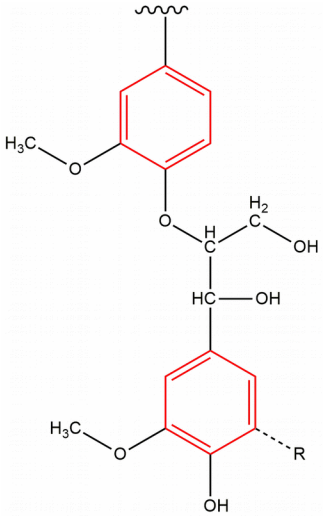


Estiramiento C-H en grupos alifáticos
Números de onda: 3000-2842;1460-1470 cm-1

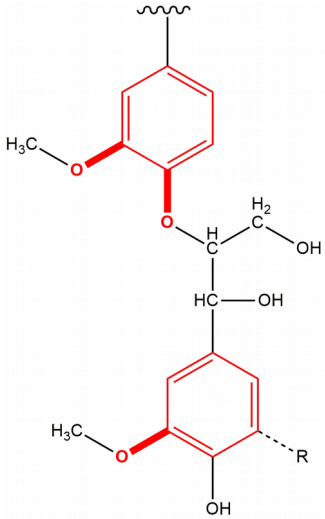


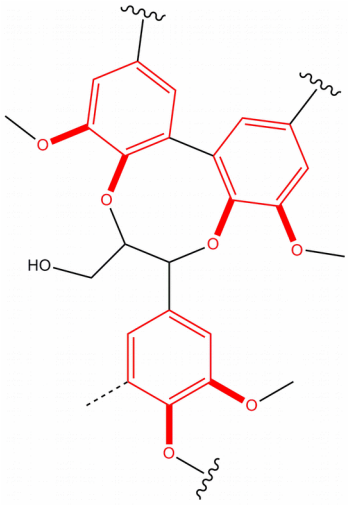


Estiramiento C=O en grupos carbonilo no conjugados.
Numero de onda: 1738-1709 cm-1

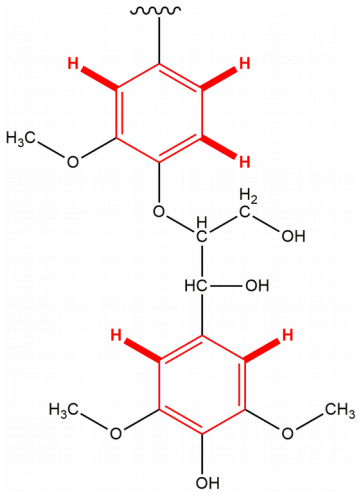


Vibración del anillo aromático
Números de onda: 1600 cm-1; 1505-1515cm-1

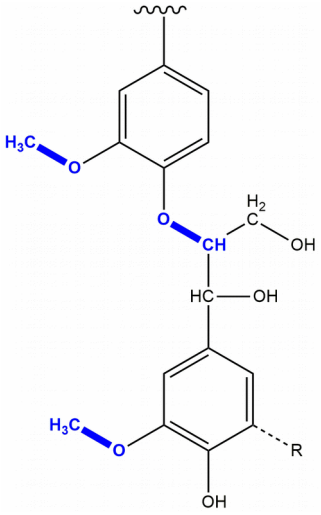




Estiramiento C-O en grupos aril éter
Número de onda: 1328-1295; 1254-1204



Estiramiento de C-H del anillo aromático.
Número de onda: 1125cm-1



Estiramiento de C-O de éteres alifáticos
Número de onda: 1035cm-1

Figura 73: Principales enlaces relacionados a los picos observados en las ligninas de *Eucalyptus* spp.

La intensidad y desplazamiento de muchas de las señales que se observan en el IR dependen no solo del tipo de enlace sino también de los grupos funcionales vecinos al enlace. En particular en el caso del anillo aromático el número y tipo de sustituyentes que presenta influye tanto en la intensidad como en el desplazamiento de las señales IR [217]. Esta característica se utiliza para analizar el tipo de unidades (siringílicas o guayacilícas) que forman la lignina, dado que si el anillo aromático posee uno o dos sustituyentes metoxilo cambia las características del espectro IR. Por ejemplo, una señal característica de deformación de los enlaces C-H del anillo aromático para unidades siringílicas es la que se observa en el entorno de 835cm-1 [218]. Esta señal se observa en ligninas de *Eucalyptus* que poseen una alta proporción de unidades siringílicas [218] . En particular se encuentran en las muestras estudiadas de lignina de *Eucalyptus grandis, Eucalyptus dunnii* y el híbrido (figuras 70, 71 y 72). Otra señal característica de las unidades siringílicas es la que se encuentra a 1320 cm-1 y como se indicó anteriormente se relaciona al estiramiento de los enlaces éter aromático. Esta señal se observa en las muestras estudiadas dada la alta proporción de unidades siringílicas que presentan las ligninas de las tres cortezas.

A 1600 y 1510 cm-1 los espectros de la lignina presentan señales provenientes de las unidades siringílicas y guayacílicas. La intensidad relativa de estas dos señales se utiliza para caracterizar el tipo de lignina. Por ejemplo las ligninas guayacílicas que solo poseen unidades guayacílo muestran altas señales a 1510 cm-1 y señales de pequeña intensidad a 1600cm-1 [217]. La relación entre la intensidad de las dos señales cambia para ligninas que poseen tanto unidades guayacílicas como siringílicas. En estas, cuanto mayor es la proporción de unidades siringílicas más alta es la señal a 1600 cm-1. Además, para ligninas que presentan un alto contenido de unidades siringílicas la intensidad de la señal a 1600 cm-1 es mayor a la señal a 1510 cm-1 [217]. Para los tres espectros de las muestras de lignina de corteza se observa una mayor intensidad de la señal a 1600 cm-1 con respecto a la de 1510 cm-1. Estos resultados están en concordancia con la mayor proporción de unidades siringílicas con respecto a las guayacílicas que se encuentra en las tres muestras analizada por pirólisis.

Al igual que ocurre con la relación entre las intensidades de las señales a 1600 cm-1 y 1510 cm-1, la intensidad relativa de señales a 1460 cm-1 y 1510 cm-1 [222] depende de la proporción entre unidades siringílcas y guayacílicas de la lignina. Para unidades siringílicas la intensidad de la señal a 1460 cm-1 es mayor que la intensidad de la señal a 1510cm-1 y a la inversa, la intensidad a 1510 cm-1, es mayor para unidades guayacílicas que la intensidad de la señal a 1460cm-1. Por lo cual para ligninas con alta proporción de unidades siringílica se observa una mayor intensidad de la señal a 1460 cm-1 con respecto a la señal a 1510 cm-1. Esta relación de intensidades a 1460 y 1510 cm-1 puede observarse en la tabla 12 para las ligninas estudiadas.

Las unidades guayacílicas poseen una señal característica a un desplazamiento de 1266-1270 cm-1 [217] Esta señal se encuentra presente en las ligninas estudiadas como un hombro (figuras 70 a 72). Esta poca intensidad de las señal se debe a la baja proporción de unidades guayacílicas que poseen las ligninas de *Eucalyptus*.

Una de las señales que varía su desplazamiento dependiendo del tipo de unidad (guayacílica o siringílica) que forman la lignina es la que se encuentra en el rango de 1124 cm-1 y 1140 cm-1. Esta corresponde al estiramiento de los C-H del anillo aromático. Para ligninas guayacílicas la señal se observa a 1140 cm-1, pero para ligninas que presentan unidades siringílicas la señal se observa a

valores por debajo de 1128 cm-1 [218]. En las ligninas estudiadas esta señal se encuentra en el entorno de 1124 cm-1 lo que concuerda con el alto contenido de unidades siringílicas que presentan.

Tabla 13: Asignación de los picos principales del espectro FTIR.

Lignina *E. grandis*	**Lignina *E. dunnii***	**Híbrido *E. g X E. d***	**Asignación**
Número de onda [cm-1]	Número de onda [cm-1]	Número de onda [cm-1]	
3407.6	3433.64	3389.28	Estiramiento de OH
2936.09	2938.02	2923.56	Estiramiento C-H en grupos CH3, CH2 y CH. Enlaces C-H de los metoxilos del anillo aromático presentes en las unidades S y G así como en los grupos metino y metileno presentes en el grupo propilo.
1723.09	1727.91	1718.26	Estiramiento del carbonilo C=O
1597.73	1615.09	1616.06	Vibración del esqueleto aromático
1506.13	1506.13	1509.03	Vibración del esqueleto aromático
1461.78	1460.81	1456.96	Deformación del enlace C-H asimétrica en metilos (-CH3) y metilenos(-CH2-).
1423.21	1422.24		Combinación de la vibración del esqueleto aromático y la deformación en el plano del enlace C-H de las unidades G y S.
1327.75	1315.21	1327.75	Estirmiento de los enlaces C-O aril éter como los β-O-4, α-O-4 y los grupos metoxilo
1223.61	1223.61	1223.61	Estirmiento de los enlaces C-O aril éter como los β-O-4, α-O-4 y los grupos metoxilo
1124.3	1124.3	1123.33	Deformación de los enlaces C-H de los anillos aromáticos principalmente de las unidades S, ademas del estiramiento de alcoholes secundarios
1034.62	1034.62	1039.44	Estirmiento de los enlaces C-O en éter alifatico como los β-O-4, α-O-4 y los grupos metoxilo.

4.2.2.3. Determinación de peso molecular de las Ligninas:

Para la determinación del peso molecular de las muestras se utilizó cromatografía SEC. Se determinó el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw), los cuales permitieron determinar la polidispersidad del polímero (Pd=Mw/Mn). Se observa en la tabla 14 que el peso molecular de las tres muestras es similar. La polidispersidad permite tener una idea de la amplitud del rango de pesos moleculares de un polímero. Cuando la polidispersidad es uno, significa que todas las moléculas del polímero poseen el mismo peso molecular, una alta polidispersidad (mayor que uno) implica un polímero poco homogéneo. Los valores de Pd obtenidos para las tres muestras presentan valores similares a los valores de bibliografía de ligninas de madera de *Eucalyptus* spp. los cuales se encuentran en el rango de 2.6 a 3.8 [223,224].

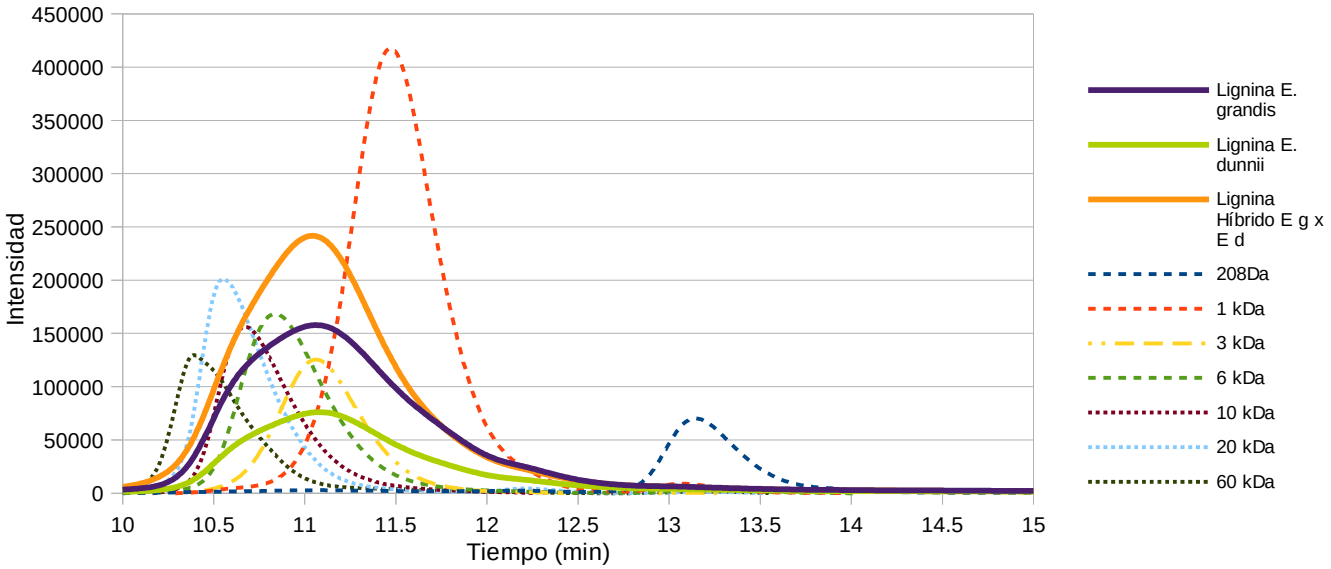


Figura 74: Cromatograma de las muestras de lignina y los estándares de peso molecular.

Tabla 14: Peso molecular y polidispersidad de las muestras de lignina de corteza.

	E. grandis	***E. dunnii***	**Híbrido *E.g* X *E. d***
Mn	5677	5173	6096
Mw	20581	19094	20997
Pd	3.6	3.7	3,4

Dado que los diferentes protocolos utilizados para extraer la lignina cambian en forma importante el peso molecular del material obtenido [225–227], la comparación de los datos de bibliografía debería efectuarse para muestras obtenidas utilizando protocolos similares. Al no encontrarse datos publicados de peso molecular de lignina de corteza estas se pueden comparar con datos publicados de madera de latifoliadas obtenidas en condiciones similares. Se observó que el peso molecular obtenido (tanto Mn como Mw) es comparativamente alto para las tres muestras de corteza estudiadas. Por ejemplo se ha observado que para madera de *E. globulus* el valor de Mn se encuentra en un rango de 2200 a 2900 rango el cual es la mitad de los valores de peso molecular obtenido para las muestras de corteza. Un mayor peso molecular en las ligninas de las cortezas implicaría propiedades diferentes de estas respecto a las ligninas de las maderas. Una de las ventajas que presentan las ligninas con alto peso molecular es que permiten producir materiales con mayor resistencia mecánica [228].

4.2.3. Caracterización del xilano de la corteza de *Eucalyptus* spp.:

La obtención del xilano de las cortezas para su caracterización requirió de una serie de etapas las cuales consisten en, remoción de los extractivos, deslignificación, extracción con solvente y precipitación [229,230]. El rendimiento de xilano obtenido de las distintas muestras de corteza se muestra en la tabla 15. Aunque los rendimientos de extracción fueron bajos, el DMSO fue el solvente de elección dado que en este solvente los xilanos poseen una solubilidad mucho mayor que otras hemicelulosas presentes en el material [230]. Otra ventaja que presenta el DMSO es que la extracción con este solvente no altera la estructura del xilano. Comparativamente existen otros solventes mucho más efectivos en la extracción del xilano, como por ejemplo las soluciones de álcali. Estas permiten extraer la totalidad de las hemicelulosas presentes en el material deslignificado, pero como contrapartida el medio básico produce la hidrólisis de los enlaces éster entre los grupos acetilos y las unidades de xilosa, alterando la estructura del xilano.

Tabla 15: Porcentaje de xilano extraído de las cortezas de *Eucalyptus*.

Especie	Masa corteza (g)	Contenido xilano en la corteza (g)	Masa Xilano extraido (mg)	%Xilano extraido
E. dunnii	5.2	0.9	189	22
E. grandis	6.6	1.1	207	19
Híbrido E. g	6.8	1.0	100	10

4.2.3.1. Composición química:

Al determinar la composición de los xilanos aislados se observó la presencia de pentosas, como xilosa y arabinosa y hexosas como glucosa, galactosa y manosa además de ácido 4-*O*-metil glucurónico y grupos acetilo (tabla 16). En los tres xilanos se observa un alto grado de acetilación, la proporción de grupos acetilo en el xilano es similar a datos reportados para xilanos de madera de *E. urograndis* [231] y de *E. globulus* [80]. El grado de sustitución que presentan las unidades de xilosa por grupos acetilo se calcula como la relación entre el total de grupos -OH, que no forman los enlaces glicosídicos β 1→4 y los que se encuentran sustituidos por los acetilos. Para la xilosa el número de grupos OH que no forman los enlaces 1→4 es de 3, por lo que el grado de sustitución para los xilanos de las tres cortezas se encuentra en el entorno de 0.5.

Tabla 16: Composición del xilano de las cortezas de *Eucalyptus,* (los resultados se expresan cada 100 unidades de xilosa).

Carbohidrato	Híbrido *E. grandis* *E. dunnii*	*E. grandis*	*E. dunnii*
Arabinosa	3.5	0.0	0.0
Xilosa	100	100	100
Manosa	2.5	0.5	1.2
Glucosa	24.4	2.5	3.5
Galactosa	3.5	0.4	0.8
Ac 4-*O*-Me-Glucurónico	9.8	18.6	11.4
Acetilos	49.7	51.5	45.7

Aunque no hay datos publicados de composición de xilanos obtenidos de corteza de *Eucalyptus*, al comparar los resultados obtenidos con los reportados de xilanos de madera de *Eucalyptus,* se observa que los valores de composición son similares a estos xilanos. Por ejemplo la proporción de unidades de ácido 4-*O*-metil glucurónico en las tres muestras se encuentra en el rango observado para madera [229,231–233], que va de 9.2 para madera de *E. urograndis* [231] a 15.6 para xilano de *E. grandis* [233]. En el caso del contenido de glucosa el rango reportado va desde la presencia de trazas [232] hasta una proporción de 4.3 para madera de *E. globulus* [229]. Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango reportado para los xilanos de *E. grandis* y *E. dunnii*, pero en el caso de la muestra del híbrido el contenido de glucosa observada está muy por encima del rango. Para la manosa los valores observados en los xilanos de las tres muestras son superiores al rango reportado para madera de *Eucalyptus* que va de 0.19 [232] a 0.23 [231]. El contenido de galactosa para los xilanos aislados está en el rango reportado para la muestra del híbrido, este rango va de 2.3 [231] para madera de *E. grandis* a 6.8 para *E. globulus* [229]. En el caso de los xilanos de *E. grandis* y *E. dunnii* el contenido de galactosa se encuentra por debajo del rango reportado para madera de *Eucalyptus.*

4.2.3.2. Espectroscopía FTIR:

Las diferentes bandas observadas en los espectros FTIR de los xilanos estudiados se asignaron en base a datos de bibliografía [234–238].

Una de las bandas principales del espectro de los xilanos es la que se encuentra a 3400 cm^{-1}. Esta banda corresponde a la frecuencia de estiramiento del O-H de los grupos hidroxilo que forman parte, tanto de las unidades de xilano como de las hexosas y el ácido 4-*O*-metil glucurónico [237,238].

La presencia del doble enlace carbono oxígeno, tanto en los grupos carboxilo de las unidades de ácido 4-*O*-metil glucurónico como en los esteres que forman los acetilos unidos a las unidades de xilosa, muestran una señal en el IR que se observa en el entorno de 1730 cm^{-1} (tabla 17). A 1381cm-1 y 1245 cm-1 se encuentran respectivamente las bandas de flexión de C-H y OH. Dos de las bandas de mayor intensidad son las correspondientes a los enlaces C-O junto con los enlaces carbono-carbono, estas se encuentran en frecuencias de 1075 cm^{-1} y 1047 cm^{-1}.

La mayoría de las bandas asignadas con anterioridad a los diferentes grupos funcionales no aportan nueva información sobre la estructura de los xilanos más allá de la que puede deducirse a partir de las unidades que lo forman y se presentaron en la tabla 17. Pero una de las características estructurales del xilano que puede determinarse a partir de los espectros infrarrojos y aportan información sobre el polisacárido, es la configuración del carbono anomérico que presentan las unidades de xilosa que lo forman. La presencia de la banda a 897 cm-1 y la ausencia de las bandas en el entorno de 935 y 765 indica que el anómero β es el anómero de las unidades de xilosa que forman la cadena principal del xilano [235,236,239]

Tabla 17: Principales bandas de absorción de los xilanos de corteza de *E. grandis*, *E. dunnii* y el híbrido de estas.

Frecuencia (cm-1)	**Frecuencia (cm-1)**	**Frecuencia (cm-1)**	**Frecuencia Bibliografía**	**Asignación**
897	898	897	897	Vibración del anillo piranósico del anómero β de las unidades de xilosa
	993		986	Estiramiento C-O y flexion OH
1046	1046	1043	1047	Frecuencia de estiramiento C-C y C-O esta ultima para C4-O4
1078	1082	1078	1075	Flexion C-OH, vibracion del anillo piranósico
1249	1249	1252	1245	Flexión OH en el plano
1379	1379	1381	1381	Deformación CH y OH en el plano
1637	1635	1641	1640	Agua absorbida
1735	1733	1736	1725	Estiramiento C=O ácido
2925	2931	2926	2935	Estiramiento C-H
3415	3436	3429	3400	Estiramiento del OH

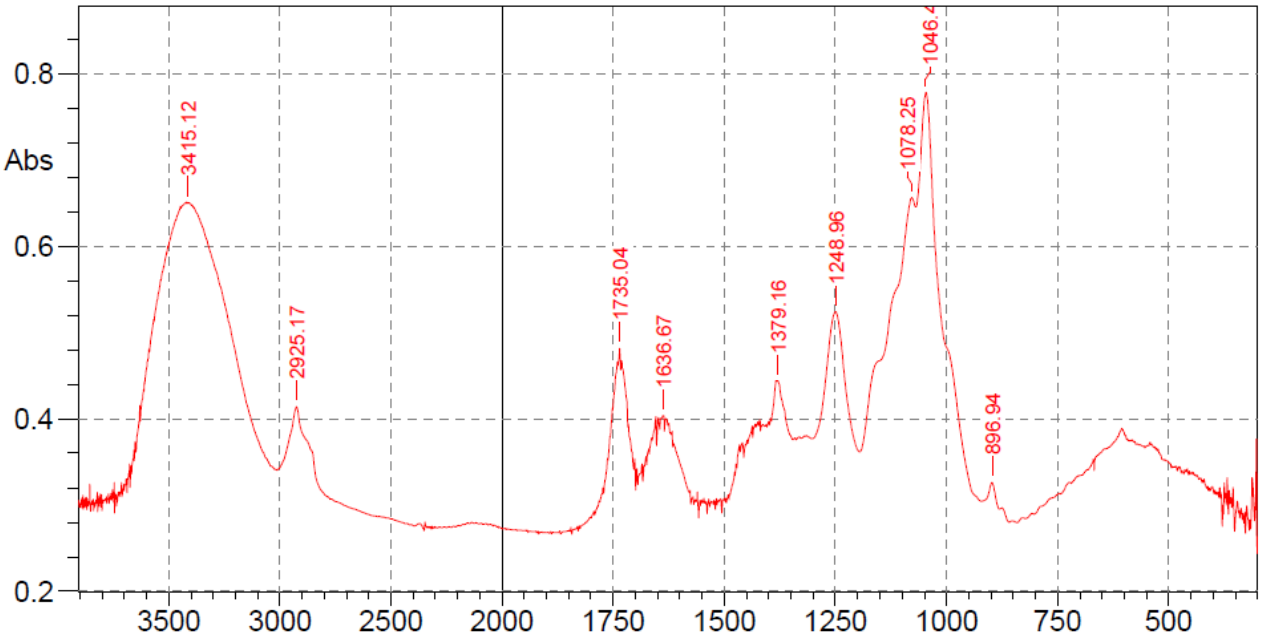


Figura 75: Espectro infrarrojo del xilano de *Eucalyptus dunnii.*

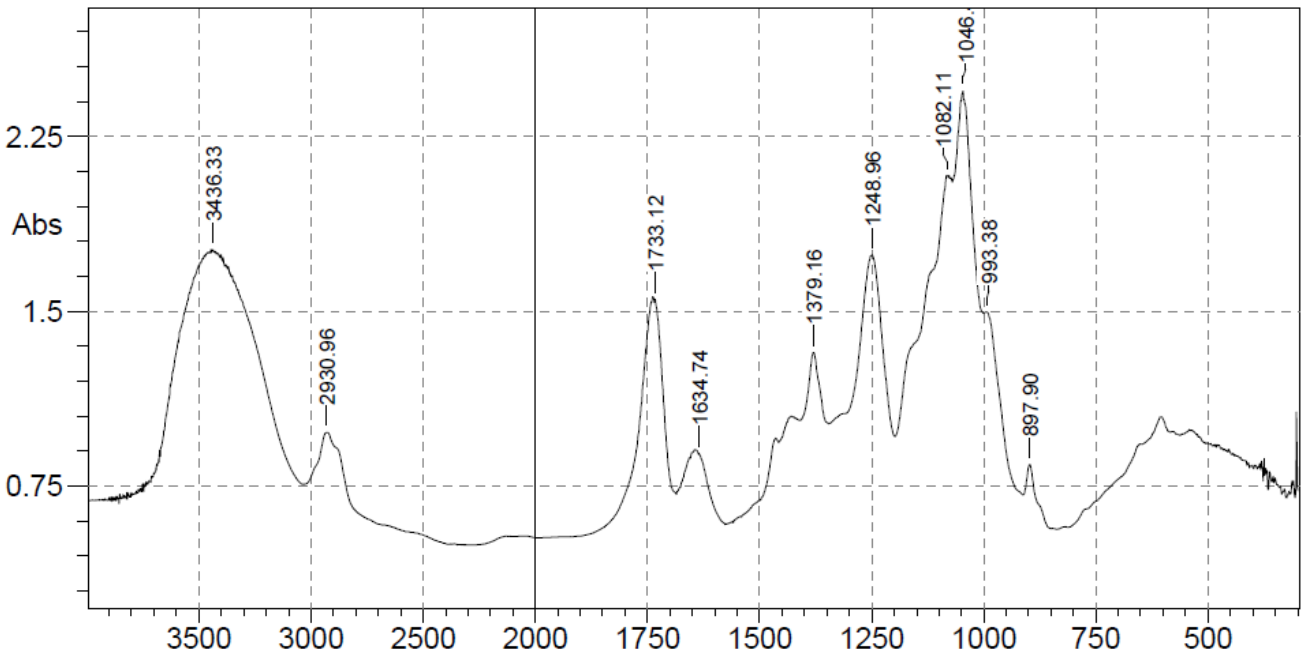


Figura 76: Espectro infrarrojo del xilano de *Eucalyptus grandis.*

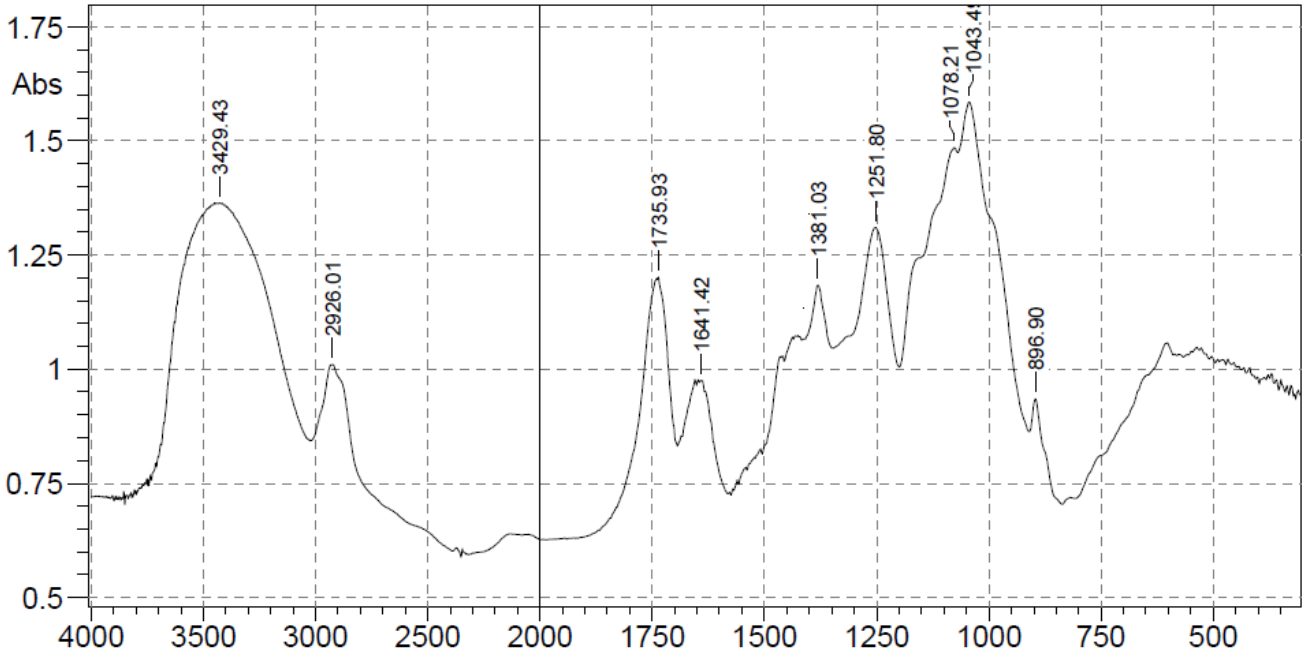


Figura 77: Espectro infrarrojo del xilano del híbrido de *E. dunnii* X *E. grandis*.

La caracterización efectuada de los componentes principales tanto, desde el punto de vista de su proporción en las cortezas estudiadas como de la estructura de estos, es fundamental para la evaluación de un posible uso futuro de las cortezas estudiadas como materia prima en procesos industriales. El diseño de procesos adaptados a las materias primas requiere conocer sus características, de modo tal de poder determinar los posibles productos a obtener de estas y maximizar el rendimiento de los procesos.

Conclusiones y Perspectivas

5. Conclusiones y Perspectivas:

El presente trabajo ha permitido caracterizar la composición química y la estructura de los componentes principales de las cortezas de dos especies forestales de la flora nativa, *P. nigra* y *P. affinis* y dos especies provenientes de plantaciones comerciales, *E. grandis* y *E. dunnii* y un híbrido de estas.
Las principales conclusiones obtenidas en el trabajo son las siguientes:

- Para las dos especies de la flora nativa se observó que las cortezas de *Prosopis* spp. presentan un alto contenido de lignina en el rango del 40 al 50%

- La estructura de las ligninas de *P. nigra* y *P. affinis* es del tipo HGS. Esta posee una alta proporción de unidades hidroxifenilo.

- La relación H:G:S determinada para las cortezas fue de 30:54:16 para *Prosopis affinis* y 21:60:19 para *Prosopis nigra*. Estos son los primeros datos reportados de estructura de lignina de cortezas del género *Prosopis*.

- Se extrajeron alcaloides de ambas especies de *Prosopi*s. Estos alcaloides fueron identificados como *6-isocassina* en corteza de *P. nigra* y N-metil-2-isocassina, N-metil-6-isocassina y N-metil-6-isocarnavalina en corteza de *Prosopis affinis*. Los alcaloides de *P. affinis* no habían sido previamente reportados.

- Se observó que la composición química y la estructura de la lignina de *E. grandis, E. dunnii* y el híbrido es similar. Las principales diferencias se encuentran en el contenido de glucanos y en la composición de los xilanos.

- Al determinar la composición química de las cortezas de *Eucalyptus* se observó un contenido de glucanos de entre 40 y 48%, de xilanos de 11 a 13% y de lignina del entorno del 20%.

- El peso molecular de las ligninas extraídas de las cortezas de *Eucalyptus* se encuentra en el rango 5173 a 6096. Los valores obtenidos se encuentran por encima de los reportados para lignina de madera de *Eucalyptus*.

- Las ligninas extraídas de las tres muestras de *Eucalyptu*s son del tipo GS con una relación S/G en el entorno de 2.6.

- Los resultados obtenidos de estructura de lignina de corteza de *E. grandis* y *E. dunnii* son los primeros reportados para ambas especies.

- En los xilanos extraídos de *Eucalyptus* se observó un alto grado de acetilación con una proporción de 5 grupos acetilo cada 10 unidades de xilosa y de 1 a 2 unidades ácido 4-*O*-metilglucurónico cada 10 unidades de xilosa.

Perspectivas:

- A partir de los datos obtenidos de composición de los xilanos de *Eucalyptus* spp. sería interesante profundizar en la caracterización estructural de estos determinando el peso molecular y la posición de los sustituyentes.

- Con la lignina extraída de *Eucalyptus* spp. se procurara la producción de nanoparticulas y su caracterización determinando la distribución de tamaño de estas.

- Al considerar el alto contenido de lignina observado en las cortezas de *Prosopis* spp. sería importante su aislamiento, caracterización y uso para la producción de nanoparticulas.

- Tomando en consideración la actividad biológica que presentan muchos de los alcaloides extraídos de diferentes especies de *Prosopis* spp. sería interesante estudiar la actividad biológica de los alcaloides aislados. Principalmente de los nuevos alcaloides identificados en *Prosopis affinis*.

Bibliografía

6. Bibliografía:

[1] E. Marshall, C. Chandrasekharan, Non-farm income from non-wood forest products, FAO, Rome, 2009.

[2] E.M. Donoghue, G.L. Benson, J.L. Chamberlain, Sustainable production of wood and non-wood forest products: Proceedings of IUFRO Division 5 Research Groups 5.11 and 5.12, Rotorua, New Zealand, March 11–15, 2003., 2004. doi:10.2737/PNW-GTR-604.

[3] F. Kreith, Principles of Sustainable Energy Systems, 2nd ed., CRC Press, 2013.

[4] H.-G. Elias, R. Mülhaupt, Plastics, General Survey, 5. Plastics and Sustainability, in: Ullmann's Encycl. Ind. Chem., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015: pp. 1–7. doi:10.1002/14356007.t20_t04.

[5] P. Curto, G. Pena, C. Mantero, G. Siri, N. Tancredi, A. Amaya, A. Durante, A. Ibañez, F. Ernst, M. Flores, Cuantificación y evaluación del potencial energético de residuos agrarios y agroindustriales no tradicionales, (2017) 187.

[6] MGAP, Anuario estadistico 2018, (2018) 211.

[7] DGF/MGAP, Cartografía Forestal 2012 República Oriental del Uruguay, (2012). http://www.mgap.gub.uy/unidad-organizativa/descarga/cartografia-forestal-2012-republica-oriental-del-uruguay (accessed November 11, 2018).

[8] DGF/MGAP, Estadísticas Forestales 2018, 2018.

[9] UruguayXXI, Sector Forestal, 2017.

[10] J. Hernández, A. del Pino, L. Salvo, G. Arrarte, Nutrient export and harvest residue decomposition patterns of a Eucalyptus dunnii Maiden plantation in temperate climate of Uruguay, For. Ecol. Manage. 258 (2009) 92–99. doi:10.1016/j.foreco.2009.03.050.

[11] E. Retief, T. Stanger, Genetic control of wood density and bark thickness, and their correlations with diameter, in pure and hybrid populations of Eucalyptus grandis and E. urophylla in South Africa, South. For. a J. For. Sci. 71 (2009) 147–153. doi:10.2989/SF.2009.71.2.10.825.

[12] P.E.T. dos Santos, I.O. Geraldi, J.N. Garcia, Estimates of genetic parameters of wood traits for sawn timber production in Eucalyptus grandis, Genet. Mol. Biol. 27 (2004) 567–573. doi:10.1590/S1415-47572004000400017.

[13] DGF, MGAP, MVOTMA, UNIQUE, H. Forst, Estrategia Nacional de Bosque Nativo, Montevideo - Uruguay, 2018.

[14] C. Ocaño, A. Boffano, P. Escudero, J. Garrido, R. Balero, C. Scaglia, A. González, Manual De Manejo De Bosque Nativo En Uruguay, 1st ed., MGAP, Montevideo - Uruguay Queda, 2018.

[15] DGF-MGAP-FAO, Monitoreo de los Recursos Forestales Inventario Forestal Nacional Resumen de Resultados Inventario Forestal Nacional Resumen de Resultados Uruguay –, (2010).

[16] P. Pozo, I. Säumel, How to Bloom the Green Desert: Eucalyptus Plantations and Native Forests in Uruguay beyond Black and White Perspectives, Forests. 9 (2018) 614. doi:10.3390/f9100614.

[17] D. Castillo, Z. Bennadji, M. Alfonso, Potencial socioeconómico de especies forestales nativas del Uruguay: avances en bioprospección de algarrobos y palo de jabón., Rev. INIA. 39 (2014) 62–66.

[18] A. Burkart, A monograph of the genus Prosopis (Leguminosae Subfam. Mimosoideae), J. Arnold Arboretum. 57 (1976) 219–249.

[19] B.O. PEDERSEN, A NOTE ON THE GENUS PROSOPIS, Int. Tree Crop. J. 1 (1980) 113–123. doi:10.1080/01435698.1980.9752721.

[20] N.M. Pasiecznik, P.J.C. Harris, S.J. Smith, Identifying Tropical Prosopis Species A Field Guide, HDRA. 44 (2004) 1–30.

[21] N.M. Oduor, J.K. Githiomi, Fuel-wood energy properties of Prosopis spp in baringo district, Kenya, African J. Agric. Res. 8 (2013) 2476–2481. doi:10.5897/AJAR08.221.

[22] P. Felker, J.C. Guevara, Potential of commercial hardwood forestry plantations in arid lands —an economic analyses of Prosopis lumber production in Argentina and the United States, For. Ecol. Manage. 186 (2003) 271–286. doi:10.1016/S0378-1127(03)00280-9.

[23] A. Capparelli, N. Zagorodny, B. Balesta, Wood remains from Andean Argentina: The use of Prosopis sp. L. in hut construction, J. Ethnobiol. 23 (2003) 143–154.

[24] M. Martínez, E. Martínez, C. Gutiérrez, Ecología y usos de especies forestales de interés comercial de las zonas áridas de México, Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, Aldama, 2013.

[25] O. Whaley, A. Orellana, E. Pérez, M. Tenorio, F. Quinteros, M. Mendoza, O. Pecho, Plantas y Vegetación de Ica , Perú, Royal Botanic Gardens, 2010.

[26] M.A. Giovannetti, V.S. Lema, C.G. Bartoli, A. Capparelli, Starch grain characterization of Prosopis chilensis (Mol.) Stuntz and P. flexuosa DC, and the analysis of their archaeological remains in Andean South America, J. Archaeol. Sci. 35 (2008) 2973–2985. doi:10.1016/j.jas.2008.06.009.

[27] G.F. Scarpa, Etnobotánica médica de los indígenas Chorote y su comparación con la de los Criollos del Chaco semiárido (Argentina), Darwiniana. 47 (2009) 92–107.

[28] M.-S. Ilvessalo-Pfäffli, Fiber Atlas, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995. doi:10.1007/978-3-662-07212-7.

[29] G.N. KARAM, Biomechanical Model of the Xylem Vessels in Vascular Plants, Ann. Bot. 95 (2005) 1179–1186. doi:10.1093/aob/mci130.

[30] J.C.F. Walker, Primary wood processing: Principles and practice, Springer Netherlands, 2006. doi:10.1007/1-4020-4393-7.

[31] L. Plavcová, G. Hoch, H. Morris, S. Ghiasi, S. Jansen, The amount of parenchyma and living fibers affects storage of nonstructural carbohydrates in young stems and roots of temperate trees, Am. J. Bot. 103 (2016) 603–612. doi:10.3732/ajb.1500489.

[32] M. Leisola, O. Pastinen, D.D. Axe, Lignin--Designed Randomness, BIOcomplexity. 2012 (2012) 1–11. doi:10.5048/BIO-C.2012.3.

[33] G. Daniel, 3. Wood and Fibre Morphology, in: M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson (Eds.), Wood Chem. Wood Biotechnol., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2009. doi:10.1515/9783110213409.45.

[34] H. Nishimura, A. Kamiya, T. Nagata, M. Katahira, T. Watanabe, Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls, Sci. Rep. 8 (2018) 1–11. doi:10.1038/s41598-018-24328-9.

[35] F.A. Loewus, V.C. Runeckles, The structure, biosynthesis, and degradation of wood, Springer US, Boston, MA, 1977. doi:10.1007/978-1-4615-8873-3.

[36] H. Sixta, ed., Handbook of Pulp, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2006. doi:10.1002/9783527619887.

[37] S. Pérez, D. Samain, Structure and Engineering of Celluloses, in: Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., 2010: pp. 26–116. doi:10.1016/S0065-2318(10)64003-6.

[38] G. Henriksson, H. Lennholm, 4. Cellulose and Carbohydrate Chemistry, in: M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson (Eds.), Wood Chem. Wood Biotechnol., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2009. doi:10.1515/9783110213409.71.

[39] D.S. Naidu, S.P. Hlangothi, M.J. John, Bio-based products from xylan: A review, Carbohydr. Polym. 179 (2018) 28–41. doi:10.1016/j.carbpol.2017.09.064.

[40] M.C. Jarvis, Structure of native cellulose microfibrils, the starting point for nanocellulose manufacture, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 376 (2018) 20170045. doi:10.1098/rsta.2017.0045.

[41] R.H. Marchessault, S. Perez, Conformations of the hydroxymethyl group in crystalline aldohexopyranoses, Biopolymers. 18 (1979) 2369–2374. doi:10.1002/bip.1979.360180925.

[42] Y. Zhao, C. Moser, M.E. Lindström, G. Henriksson, J. Li, Cellulose Nanofibers from Softwood, Hardwood, and Tunicate: Preparation–Structure–Film Performance Interrelation, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 13508–13519. doi:10.1021/acsami.7b01738.

[43] A.N. Fernandes, L.H. Thomas, C.M. Altaner, P. Callow, V.T. Forsyth, D.C. Apperley, C.J. Kennedy, M.C. Jarvis, Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood, Proc. Natl. Acad. Sci. 108 (2011) E1195–E1203. doi:10.1073/pnas.1108942108.

[44] J. Fahlén, L. Salmén, Pore and Matrix Distribution in the Fiber Wall Revealed by Atomic Force Microscopy and Image Analysis, Biomacromolecules. 6 (2005) 433–438. doi:10.1021/bm040068x.

[45] U.P. Agarwal, R.R. Reiner, S.A. Ralph, Estimation of Cellulose Crystallinity of Lignocelluloses Using Near-IR FT-Raman Spectroscopy and Comparison of the Raman and Segal-WAXS Methods, J. Agric. Food Chem. 61 (2013) 103–113. doi:10.1021/jf304465k.

[46] R. Funahashi, Y. Okita, H. Hondo, M. Zhao, T. Saito, A. Isogai, Different Conformations of Surface Cellulose Molecules in Native Cellulose Microfibrils Revealed by Layer-by-Layer Peeling, Biomacromolecules. 18 (2017) 3687–3694. doi:10.1021/acs.biomac.7b01173.

[47] P. Phyo, T. Wang, Y. Yang, H. O'Neill, M. Hong, Direct Determination of Hydroxymethyl Conformations of Plant Cell Wall Cellulose Using1H Polarization Transfer Solid-State NMR, Biomacromolecules. 19 (2018) 1485–1497. doi:10.1021/acs.biomac.8b00039.

[48] I. Carrillo, C. Vidal, J.P. Elissetche, R.T. Mendonça, Wood anatomical and chemical properties related to the pulpability of Eucalyptus globulus: a review, South. For. a J. For. Sci. 80 (2018) 1–8. doi:10.2989/20702620.2016.1274859.

[49] A.F.A. Wallis, R.H. Wearne, P.J. Wright, Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields, Appita J. 49 (1996) 427–432.

[50] M. Ramírez, J. Rodríguez, C. Balocchi, M. Peredo, J.P. Elissetche, R. Mendonca, S. Valenzuela, Chemical composition and wood anatomy of Eucalyptus globulus clones: Variations and relationships with pulpability and handsheet properties, J. Wood Chem. Technol. 29 (2009) 43–58. doi:10.1080/02773810802607559.

[51] J. Gominho, A. Lourenço, I. Miranda, H. Pereira, Chemical and fuel properties of stumps biomass from Eucalyptus globulus plantations, Ind. Crops Prod. 39 (2012) 12–16. doi:10.1016/j.indcrop.2012.01.026.

[52] C.A. Raymond, L.R. Schimleck, Development of near infrared reflectance analysis calibrations for estimating genetic parameters for cellulose content in *Eucalyptus globulus*, Can. J. For. Res. 32 (2002) 170–176. doi:10.1139/x01-174.

[53] F.S. Poke, J.K. Wright, C.A. Raymond, Predicting extractives and lignin contents in Eucalyptus globulus using near infrared reflectance analysis, J. Wood Chem. Technol. 24 (2004) 55–67. doi:10.1081/WCT-120035944.

[54] D.J. Stackpole, R.E. Vaillancourt, A. Alves, J. Rodrigues, B.M. Potts, Genetic Variation in the Chemical Components of *Eucalyptus globulus* Wood, G3: Genes|Genomes|Genetics. 1 (2011) 151–159. doi:10.1534/g3.111.000372.

[55] L.R. Schimleck, P.D. Kube, C.A. Raymond, Genetic improvement of kraft pulp yield in *Eucalyptus nitens* using cellulose content determined by near infrared spectroscopy, Can. J. For. Res. 34 (2004) 2363–2370. doi:10.1139/x04-119.

[56] P.D. Kube, C.A. Raymond, P.W. Banham, Genetic parameters of celullose content and fibre properties in Eucalyptus nitens, For. Genet. 8 (2001) 285–294.

[57] Ö.P. Çetinkol, A.M. Smith-Moritz, G. Cheng, J. Lao, A. George, K. Hong, R. Henry, B.A. Simmons, J.L. Heazlewood, B.M. Holmes, Structural and Chemical Characterization of Hardwood from Tree Species with Applications as Bioenergy Feedstocks, PLoS One. 7 (2012). doi:10.1371/journal.pone.0052820.

[58] P. Fardim, N. Durán, Retention of cellulose, xylan and lignin in kraft pulping of eucalyptus studied by multivariate data analysis: influences on physicochemical and mechanical properties of pulp, J. Braz. Chem. Soc. 15 (2004) 514–522. doi:10.1590/S0103-50532004000400012.

[59] E. Sjöström, Wood Chemistry, Elsevier, 1993. doi:10.1016/C2009-0-03289-9.

[60] I. Miranda, J. Gominho, H. Pereira, Incorporation of bark and tops in eucalyptus globulus wood pulping, BioResources. 7 (2012) 4350–4361.

[61] H. Pereira, Variability in The Chemical Composition of Plantation Eucalypts (Eucalyptus Globulus Labill.), Wood Fiber Sci. 20 (1988) 82–90.

[62] S.R. Beck, R.J. Tuttle, Glucose production by biochemical hydrolysis of mesquite, AIChE J. 25 (1979) 890–892. doi:10.1002/aic.690250519.

[63] S. Naseeruddin, K. Srilekha Yadav, L. Sateesh, A. Manikyam, S. Desai, L. Venkateswar Rao, Selection of the best chemical pretreatment for lignocellulosic substrate Prosopis juliflora, Bioresour. Technol. 136 (2013) 542–549. doi:10.1016/j.biortech.2013.03.053.

[64] R. Gupta, K.K. Sharma, R.C. Kuhad, Separate hydrolysis and fermentation (SHF) of Prosopis juliflora, a woody substrate, for the production of cellulosic ethanol by Saccharomyces cerevisiae and Pichia stipitis-NCIM 3498, Bioresour. Technol. 100 (2009) 1214–1220. doi:10.1016/j.biortech.2008.08.033.

[65] M. Busse-Wicher, T.C.F. Gomes, T. Tryfona, N. Nikolovski, K. Stott, N.J. Grantham, D.N. Bolam, M.S. Skaf, P. Dupree, The pattern of xylan acetylation suggests xylan may interact with cellulose microfibrils as a twofold helical screw in the secondary plant cell wall of Arabidopsis thaliana, Plant J. 79 (2014) 492–506. doi:10.1111/tpj.12575.

[66] A. Teleman, 5. Hemicelluloses and Pectins, in: M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson (Eds.), Wood Chem. Wood Biotechnol., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2009. doi:10.1515/9783110213409.101.

[67] V.M.F. Gonçalves, D. V. Evtuguin, M.R.M. Domingues, Structural characterization of the acetylated heteroxylan from the natural hybrid Paulownia elongata/Paulownia fortunei, Carbohydr. Res. 343 (2008) 256–266. doi:10.1016/j.carres.2007.11.002.

[68] K.-G. Rosell, S. Svensson, Studies of the distribution of the 4-O-methyl-d-glucuronic acid residues in birch xylan, Carbohydr. Res. 42 (1975) 297–304. doi:10.1016/S0008-6215(00)84271-8.

[69] A. Jacobs, P.T. Larsson, O. Dahlman, Distribution of uronic acids in xylans from various species of soft- and hardwood as determined by MALDI Mass spectrometry, Biomacromolecules. 2 (2001) 979–990. doi:10.1021/bm010062x.

[70] O.B. Dahlman, A. Jacobs, M. Nordström, Characterization of Hemicelluloses from Wood Employing Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry, in: 2003: pp. 80–93. doi:10.1021/bk-2004-0864.ch006.

[71] J.J. Lyczakowski, K.B. Wicher, O.M. Terrett, N. Faria-Blanc, X. Yu, D. Brown, K.B.R.M. Krogh, P. Dupree, M. Busse-Wicher, Removal of glucuronic acid from xylan is a strategy to improve the conversion of plant biomass to sugars for bioenergy, Biotechnol. Biofuels. 10 (2017) 224. doi:10.1186/s13068-017-0902-1.

[72] M. Busse-Wicher, N.J. Grantham, J.J. Lyczakowski, N. Nikolovski, P. Dupree, Xylan decoration patterns and the plant secondary cell wall molecular architecture, Biochem. Soc. Trans. 44 (2016) 74–78. doi:10.1042/BST20150183.

[73] T.J. Simmons, J.C. Mortimer, O.D. Bernardinelli, A.-C. Pöppler, S.P. Brown, E.R. deAzevedo, R. Dupree, P. Dupree, R. Eduardo, R. Dupree, P. Dupree, Folding of xylan onto cellulose fibrils in plant cell walls revealed by solid-state NMR, Nat. Commun. 7 (2016) 1–9. doi:10.1038/ncomms13902.

[74] H.V. Scheller, P. Ulvskov, Hemicelluloses, Annu. Rev. Plant Biol. 61 (2010) 263–289. doi:10.1146/annurev-arplant-042809-112315.

[75] C. Tokoh, K. Takabe1, J. Sugiyama, M. Fujita, Cellulose synthesized by Acetobacter xylinum in the presence of plant cell wall polysaccharides, Cellulose. 9 (2002) 65–74. doi:10.1023/A:1015827121927.

[76] C. Tokoh, K. Takabe, M. Fujita, H. Saiki, Cellulose synthesized by Acetobacter xylinum in the presence of acetyl glucomannan, Cellulose. 5 (1998) 249–261. doi:10.1023/A:1009211927183.

[77] J. Gu, J.M. Catchmark, Impact of hemicelluloses and pectin on sphere-like bacterial cellulose assembly, Carbohydr. Polym. 88 (2012) 547–557. doi:10.1016/j.carbpol.2011.12.040.

[78] P.A. Penttilä, T. Imai, J. Sugiyama, Fibrillar assembly of bacterial cellulose in the presence of wood-based hemicelluloses, Int. J. Biol. Macromol. 102 (2017) 111–118. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.04.010.

[79] P.C. Pinto, D. V Evtuguin, C.P. Neto, Structure of hardwood glucuronoxylans : modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping, 60 (2005) 489–497. doi:10.1016/j.carbpol.2005.03.001.

[80] D. V. Evtuguin, J.L. Tomás, A.M.S.S. Silva, C.P. Neto, J.L. Toma, A.M.S.S. Silva, C.P. Neto, J.L. Tomás, A.M.S.S. Silva, C.P. Neto, Characterization of an acetylated heteroxylan from Eucalyptus globulus Labill, Carbohydr. Res. 338 (2003) 597–604. doi:10.1016/S0008-6215(02)00529-3.

[81] M.A. Lima, G.B. Lavorente, H.K.P. Da Silva, J. Bragatto, C.A. Rezende, O.D. Bernardinelli, E.R. Deazevedo, L.D. Gomez, S.J. McQueen-Mason, C.A. Labate, I. Polikarpov, Effects of pretreatment on morphology, chemical composition and enzymatic digestibility of eucalyptus bark: A potentially valuable source of fermentable sugars for biofuel production - Part 1, Biotechnol. Biofuels. 6 (2013) 1–17. doi:10.1186/1754-6834-6-75.

[82] C. Sartori, G. Da Silva Mota, J. Ferreira, I. Miranda, F.A. Mori, H. Pereira, Chemical characterization of the bark of Eucalyptus urophylla hybrids in view of their valorization in biorefineries, Holzforschung. 70 (2016) 819–828. doi:10.1515/hf-2015-0258.

[83] E.P. Dagnino, E.R. Chamorro, S.D. Romano, F.E. Felissia, M.C. Area, Optimization of the pretreatment of Prosopis nigra sawdust for the production of fermentable sugars, BioResources. 8 (2013) 499–514.

[84] G. Henriksson, 6. Lignin, in: M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson (Eds.), Wood Chem. Wood Biotechnol., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2009. doi:10.1515/9783110213409.121.

[85] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, LIGNIN BIOSYNTHESIS, Annu. Rev. Plant Biol. 54 (2003) 519–546. doi:10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938.

[86] T.C.F. Silva, J.L.J.L. Gomide, R.B. Santos, Evaluation of chemical composition and lignin structural features of simarouba versicolor wood on its pulping performance, BioResources. 7 (2012) 3910–3920.

[87] J.C. del Río, A. Gutiérrez, M. Hernando, P. Landín, J. Romero, Á.T. Martínez, Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 74 (2005) 110–115. doi:10.1016/j.jaap.2004.10.010.

[88] F.G. Calvo-Flores, J.A. Dobado, J. Isac-García, F.J. Martín-MartíNez, Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2015. doi:10.1002/9781118682784.

[89] A. Şen, T. Quilho, H. Pereira, Bark anatomy of Quercus cerris L. var. cerris from Turkey, Turk. J. Botany. 35 (2011) 45–55. doi:10.3906/bot-1002-33.

[90] A.V. Marques, J. Rencoret, A. Gutiérrez, J.C. del Río, H. Pereira, Ferulates and lignin structural composition in cork, Holzforschung. 70 (2016) 275–289. doi:10.1515/hf-2015-0014.

[91] M. Zhang, C. Lapierre, N.L. Nouxman, M.K. Nieuwoudt, B.G. Smith, R.R. Chavan, B.H. McArdle, P.J. Harris, Location and characterization of lignin in tracheid cell walls of radiata

pine (Pinus radiata D. Don) compression woods, Plant Physiol. Biochem. 118 (2017) 187–198. doi:10.1016/j.plaphy.2017.06.012.

[92] D.M. Fradinho, C.P. Neto, D. Evtuguin, F.C. Jorge, M.A. Irle, M.H. Gil, J. Pedrosa de Jesus, Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal, Ind. Crops Prod. 16 (2002) 23–32. doi:10.1016/S0926-6690(02)00004-3.

[93] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, Lignin Biosynthesis and Structure, Plant Physiol. 153 (2010) 895–905. doi:10.1104/pp.110.155119.

[94] Á.T. Martínez, J. Rencoret, G. Marques, A. Gutiérrez, D. Ibarra, J. Jiménez-Barbero, J.C. del Río, Monolignol acylation and lignin structure in some nonwoody plants: A 2D NMR study, Phytochemistry. 69 (2008) 2831–2843. doi:10.1016/j.phytochem.2008.09.005.

[95] P.C. Rodrigues Pinto, E.A. Borges da Silva, A.E. Rodrigues, Insights into Oxidative Conversion of Lignin to High-Added-Value Phenolic Aldehydes, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 741–748. doi:10.1021/ie102132a.

[96] L. Munk, A.K. Sitarz, D.C. Kalyani, J.D. Mikkelsen, A.S. Meyer, Can laccases catalyze bond cleavage in lignin?, Biotechnol. Adv. 33 (2015) 13–24. doi:10.1016/j.biotechadv.2014.12.008.

[97] N. Sorek, T.H. Yeats, H. Szemenyei, H. Youngs, C.R. Somerville, The implications of lignocellulosic biomass chemical composition for the production of advanced biofuels, Bioscience. 64 (2014) 192–201. doi:10.1093/biosci/bit037.

[98] R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M.T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P.C.A. Bruijnincx, B.M. Weckhuysen, Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis, Angew. Chemie Int. Ed. 55 (2016) 8164–8215. doi:10.1002/anie.201510351.

[99] F.. J. González-Vila, G. Almendros, J.. C. del Rio, F. Martín, A. Gutiérrez, J. Romero, Ease of delignification assessment of wood from different Eucalyptus species by pyrolysis (TMAH)-GC/MS and CP/MAS 13 C-NMR spectrometry, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 49 (1999) 295–305. doi:10.1016/S0165-2370(98)00097-7.

[100] J.C. del Río, A. Gutiérrez, M. Hernando, P. Landín, J. Romero, Á.T. Martínez, C. Rı, A. Gutie, M. Hernando, P. Landı, T. Martı, J. Romero, J.C. del Río, A. Gutiérrez, M. Hernando, P. Landín, J. Romero, Á.T. Martínez, Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 74 (2005) 110–115. doi:10.1016/j.jaap.2004.10.010.

[101] F.J.B. Gomes, A. de F.G. Gouvea, J.L. Colodette, J.L. Gomide, A.M.M.L. Carvalho, P.F. Trugilho, C.M. Gomes, A.M. Rosado, Influence of content and S/G relation of the wood lignin on kraft pulping performance, O Pap. 69 (2008) 95–105.

[102] C.-L. Chen, Nitrobenzene and Cupric Oxide Oxidations, in: 1992: pp. 301–321. doi:10.1007/978-3-642-74065-7_21.

[103] G. Gellerstedt, Chemical Degradation Methods: Permanganate Oxidation, in: 1992: pp. 322–333. doi:10.1007/978-3-642-74065-7_22.

[104] S.. Moldoveanu, Chapter 15. Analytical pyrolysis of other natural organic polymers, in: S.C.B.T.-T. and I. in A.C. Moldoveanu (Ed.), Anal. Pyrolysis Nat. Org. Polym., Elsevier, 1998: pp. 435–437. doi:https://doi.org/10.1016/S0167-9244(98)80036-X.

[105] C.F. Lima, L.C.A. Barbosa, C.R. Marcelo, F.O. Silvério, J.L. Colodette, Comparison between analytical pyrolysis and nitrobenzene oxidation for determination of syringyl/guaiacyl ratio in Eucalyptus spp. Lignin, BioResources. 3 (2008) 701–712. doi:10.15376/BIORES.3.3.701-712.

[106] C.A. Nunes, C.F. Lima, L.C.A. Barbosa, J.L. Colodette, A.F.G. Gouveia, F.O. Silvério, Determination of Eucalyptus spp lignin S/G ratio: A comparison between methods, Bioresour. Technol. 101 (2010) 4056–4061. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.012.

[107] J. Rencoret, G. Marques, A. Gutiérrez, D. Ibarra, J. Li, G. Gellerstedt, J.I. Santos, J. Jiménez-Barbero, Á.T. Martínez, J.C. del Río, Structural characterization of milled wood lignins from different eucalypt species, Holzforschung. 62 (2008) 514–526. doi:10.1515/HF.2008.096.

[108] A. Lourenço, J. Rencoret, C. Chemetova, J. Gominho, A. Gutiérrez, J.C. del Río, H. Pereira, Lignin Composition and Structure Differs between Xylem, Phloem and Phellem in Quercus suber L., Front. Plant Sci. 7 (2016). doi:10.3389/fpls.2016.01612.

[109] L. Reina, A. Galetta, V. Vinciguerra, F. Resquin, P. Menéndez, The relationship between Eucalyptus grandis lignin structure and kraft pulping parameters, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 107 (2014) 284–288. doi:10.1016/j.jaap.2014.03.013.

[110] J. Rencoret, A. Gutierrez, L. Nieto, J. Jimenez-Barbero, C.B. Faulds, H. Kim, J. Ralph, A.T. Martinez, J.C. del Rio, Lignin Composition and Structure in Young versus Adult Eucalyptus globulus Plants, Plant Physiol. 155 (2011) 667–682. doi:10.1104/pp.110.167254.

[111] L.-P. Xiao, Z. Lin, W.-X. Peng, T.-Q. Yuan, F. Xu, N.-C. Li, Q.-S. Tao, H. Xiang, R.-C. Sun, Unraveling the structural characteristics of lignin in hydrothermal pretreated fibers and manufactured binderless boards from Eucalyptus grandis, Sustain. Chem. Process. 2 (2014) 9. doi:10.1186/2043-7129-2-9.

[112] A. Rico, J. Rencoret, J.C. Del Río, A.T. Martínez, A. Gutiérrez, Pretreatment with laccase and a phenolic mediator degrades lignin and enhances saccharification of Eucalyptus feedstock, Biotechnol. Biofuels. 7 (2014) 1–14. doi:10.1186/1754-6834-7-6.

[113] A. Ziebell, E. Gjersing, M. Hinchee, R. Katahira, R.W. Sykes, D.K. Johnson, M.F. Davis, Downregulation of p-Coumaroyl Quinate/Shikimate 3′-Hydroxylase (C3′H) or Cinnamate-4-hydrolylase (C4H) in Eucalyptus urophylla Ã Eucalyptus grandis Leads to Increased Extractability, Bioenergy Res. 9 (2016) 691–699. doi:10.1007/s12155-016-9713-7.

[114] L. Lima, I. Miranda, S. Knapic, T. Quilhó, H. Pereira, Chemical and anatomical characterization, and antioxidant properties of barks from 11 Eucalyptus species, Eur. J. Wood Wood Prod. 76 (2018) 783–792. doi:10.1007/s00107-017-1247-y.

[115] C.A.E.E. Costa, P.C.R. Pinto, A.E. Rodrigues, Evaluation of chemical processing impact on E. globulus wood lignin and comparison with bark lignin, Ind. Crops Prod. 61 (2014) 479–491. doi:10.1016/j.indcrop.2014.07.045.

[116] F. Liebner, E. Windeisen, E. Bäucker, G. Scholz, C.-T. Bues, Wood Anatomical features and chemical composition of Prosopis kuntzei from the paraguayan chaco, IAWA J. 31 (2010) 39–52. doi:10.1163/22941932-90000004.

[117] M. Royer, R. Houde, T. Stevanovic, Non-wood Forest Products Based on Extractives- A New Opportunity for Canadian Forest Industry Part 2- Softwood Forest Species, J. Food Res. 2 (2013) 164. doi:10.5539/jfr.v2n5p164.

[118] M. Royer, R. Houde, T. Stevanovic, Y. Viano, T. Stevanovic, Non-wood Forest Products Based on Extractives- A New Opportunity for Canadian Forest Industry Part 2- Softwood Forest Species, J. Food Res. 2 (2012) 8. doi:10.5539/jfr.v1n3p8.

[119] M. Björklund, N.-O. Nilvebrant, 7. Wood Extractives, in: M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson (Eds.), Wood Chem. Wood Biotechnol., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2009. doi:10.1515/9783110213409.147.

[120] S.C. Chafe, Collapse, volumetric shrinkage, specific gravity and extractives in Eucalyptus and other species - Part 2: The influence of wood extractives, Wood Sci. Technol. 21 (1987) 27–41. doi:10.1007/BF00349715.

[121] E.T. Choong, S.S. Achmadi, Effect of extractives on moisture sorption and shrinkage in tropical woods, Wood Fiber Sci. 23 (1991) 185–196.

[122] A. Kilic, P. Niemz, Extractives in some tropical woods, Eur. J. Wood Wood Prod. 70 (2012) 79–83. doi:10.1007/s00107-010-0489-8.

[123] K. Roszaini, M. Hale, U. Salmiah, In-vitro decay resistance of 12 Malaysian broadleaf hardwood tress as a function of wood density and extractives compound, J. Trop. For. Sci. 28 (2016) 533–540.

[124] K.R. Oleson, D.T. Schwartz, Extractives in Douglas-fir forestry residue and considerations for biofuel production, Phytochem. Rev. 15 (2016) 985–1008. doi:10.1007/s11101-015-9444-y.

[125] R.K. Devappa, S.K. Rakshit, R.F.H. Dekker, Potential of Poplar Bark Phytochemicals as Value-Added Co-products from the Wood and Cellulosic Bioethanol Industry, Bioenergy Res. 8 (2015) 1235–1251. doi:10.1007/s12155-014-9572-z.

[126] J.F. Carmo, I. Miranda, T. Quilhó, V.B. Sousa, S. Cardoso, A.M. Carvalho, F.H.D.J. Carmo, J.V.F. Latorraca, H. Pereira, Copaifera langsdorffii Bark as a Source of Chemicals: Structural

and Chemical Characterization, J. Wood Chem. Technol. 36 (2016) 305–317. doi:10.1080/02773813.2016.1140208.

[127] J.P.A. Ferreira, I. Miranda, J. Gominho, H. Pereira, Selective fractioning of Pseudotsuga menziesii bark and chemical characterization in view of an integrated valorization, Ind. Crops Prod. 74 (2015) 998–1007. doi:10.1016/j.indcrop.2015.05.065.

[128] M. Dedrie, N. Jacquet, P.-L. Bombeck, J. Hébert, A. Richel, Oak barks as raw materials for the extraction of polyphenols for the chemical and pharmaceutical sectors: A regional case study, Ind. Crops Prod. 70 (2015) 316–321. doi:10.1016/j.indcrop.2015.03.071.

[129] N. Benouadah, D. Aliouche, A. Pranovich, S. Willför, Chemical characterization of Pinus halepensis sapwood and heartwood, Wood Mater. Sci. Eng. 0 (2018) 1–8. doi:10.1080/17480272.2018.1448436.

[130] J.P.A. Ferreira, T. Quilhó, H. Pereira, Characterization of Betula pendula Outer Bark Regarding Cork and Phloem Components at Chemical and Structural Levels in View of Biorefinery Integration, J. Wood Chem. Technol. 37 (2017) 10–25. doi:10.1080/02773813.2016.1224248.

[131] N.A. Rosdiana, S. Dumarçay, C. Gérardin, H. Chapuis, F.J. Santiago-Medina, R.K. Sari, W. Syafii, E. Gelhaye, P. Raharivelomanana, R. Mohammed, P. Gérardin, Characterization of bark extractives of different industrial Indonesian wood species for potential valorization, Ind. Crops Prod. 108 (2017) 121–127. doi:10.1016/j.indcrop.2017.06.034.

[132] M. Hassegawa, T. Stevanovic, A. Achim, Relationship between ethanolic extracts of yellow birch and tree characteristics, Ind. Crops Prod. 94 (2016) 1–8. doi:10.1016/j.indcrop.2016.08.038.

[133] N. Gierlinger, D. Jacques, M. Schwanninger, R. Wimmer, L.E. Pâques, Heartwood extractives and lignin content of different larch species (Larix sp.) and relationships to brown-rot decay-resistance, Trees - Struct. Funct. 18 (2004) 230–236. doi:10.1007/s00468-003-0300-0.

[134] T.P. Schultz, D.D. Nicholas, Naturally durable heartwood: evidence for a proposed dual defensive function of the extractives, Phytochemistry. 54 (2000) 47–52. doi:10.1016/S0031-9422(99)00622-6.

[135] G.T. Kirker, A.B. Blodgett, R.A. Arango, P.K. Lebow, C.A. Clausen, The role of extractives in naturally durable wood species, Int. Biodeterior. Biodegradation. 82 (2013) 53–58. doi:10.1016/j.ibiod.2013.03.007.

[136] T. Singh, A.P. Singh, A review on natural products as wood protectant, Wood Sci. Technol. 46 (2012) 851–870. doi:10.1007/s00226-011-0448-5.

[137] S.K.H. Hashemi, A.J. Latibari, Evaluation and identification of walnut heartwood extractives for protection of poplar wood, BioResources. 6 (2011) 59–69.

[138] Z. Zhang, T. Yang, N. Mi, Y. Wang, G. Li, L. Wang, Y. Xie, Antifungal activity of monoterpenes against wood white-rot fungi, Int. Biodeterior. Biodegradation. 106 (2016) 157–160. doi:10.1016/j.ibiod.2015.10.018.

[139] Y. Li, C. Altaner, Predicting extractives content of Eucalyptus bosistoana F. Muell. Heartwood from stem cores by near infrared spectroscopy, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 198 (2018) 78–87. doi:10.1016/j.saa.2018.02.068.

[140] C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, Identification of new hydroxy fatty acids and ferulic acid esters in the wood of Eucalyptus globulus, Holzforschung. 56 (2002) 143–149. doi:10.1515/HF.2002.024.

[141] N. Benouadah, A. Pranovich, D. Aliouche, J. Hemming, A. Smeds, S. Willför, Analysis of extractives from Pinus halepensis and Eucalyptus camaldulensis as predominant trees in Algeria, Holzforschung. 72 (2018) 97–104. doi:10.1515/hf-2017-0098.

[142] F.O. Silvério, L.C.A. Barbosa, C.R.A. Maltha, A.J.D. Silvestre, D. Pilo-Veloso, J.L. Gomide, Characterization of lipophilic wood extractives from clones of Eucalyptus urograndis cultivate in Brazil, BioResources. 2 (2007) 157–168.

[143] A. Gutiérrez, J.C. del Río, F.J. González-Vila, F. Martín, Chemical Composition of Lipophilic Extractives from Eucalyptus globulus Labill. Wood, Holzforschung. 53 (1999) 481–486. doi:10.1515/HF.1999.079.

[144] K.F. Kilulya, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba, J.C. Ngila, T. Bush, Determination of Lipophilic Extractives in Ionic Liquid Extracts of Eucalyptus Pulp by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Tanzania J. Sci. 38 (2014) 14–26.

[145] F.O. Silvério, L.C.A. Barbosa, C.R.A. Maltha, P.H. Fidêncio, M.P. Cruz, D.P. Veloso, A.F. Milanez, Effect of storage time on the composition and content of wood extractives in Eucalyptus cultivated in Brazil, Bioresour. Technol. 99 (2008) 4878–4886. doi:10.1016/j.biortech.2007.09.066.

[146] R.M.A. Domingues, G.D.A. Sousa, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, Eucalyptus globulus biomass residues from pulping industry as a source of high value triterpenic compounds, Ind. Crops Prod. 31 (2010) 65–70. doi:10.1016/j.indcrop.2009.09.002.

[147] A. Gutiérrez, J.C. Del Río, M.J. Martínez, A.T. Martínez, Fungal degradation of lipophilic extractives in Eucalyptus globulus wood, Appl. Environ. Microbiol. 65 (1999) 1367–1371.

[148] S.A.O. Santos, C.S.R. Freire, M.R.M. Domingues, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, Characterization of phenolic components in polar extracts of eucalyptus globulus labill. Bark by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry, J. Agric. Food Chem. 59 (2011) 9386–9393. doi:10.1021/jf201801q.

[149] C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, J.A.S. Cavaleiro, Lipophilic extractives of the inner and outer barks of eucalyptus globulus, Holzforschung. 56 (2002) 372–379. doi:10.1515/HF.2002.059.

[150] P. Prinsen, A. Gutiérrez, J. Rencoret, L. Nieto, J. Jiménez-Barbero, A. Burnet, M. Petit-Conil, J.L. Colodette, Á.T. Martínez, J.C. del Río, Morphological characteristics and composition of lipophilic extractives and lignin in Brazilian woods from different eucalypt hybrids, Ind. Crops Prod. 36 (2012) 572–583. doi:10.1016/j.indcrop.2011.11.014.

[151] M.K. Seikel, W.E. Hillis, Hydrolysable tannins of Eucalyptus delegatensis wood, Phytochemistry. 9 (1970) 1115–1128. doi:10.1016/S0031-9422(00)85235-8.

[152] Y. Yazaki, W.E. Hillis, Polyphenols of Eucalyptus globulus, E. Regnans and E. Deglupta, Phytochemistry. 15 (1976) 1180–1182. doi:10.1016/0031-9422(76)85129-1.

[153] Y. Yazaki, P.J. Collins, B. McCombe, Variations in Hot Water Extractives Content and Density of Commercial Wood Veneers from Blackbutt (Eucalyptus pilularis), Holzforschung. 48 (1994) 107–111. doi:10.1515/hfsg.1994.48.s1.107.

[154] C.M. Stewart, J.F. Melvin, Ditchbur.N, S.H. Tham, E. Zerdoner, Effect of Season of Growth on Chemical Composition of Cambial Saps of Eucalyptus-Regnans Trees, Oecologia. 12 (1973) 349–372. doi:Doi 10.1007/Bf00345048.

[155] G.A. Moro, M.N. Graziano, J.D. Coussio, Alkaloids of Prosopis nigra, Phytochemistry. 14 (1975) 827. doi:10.1016/0031-9422(75)83054-8.

[156] E. dos Santos, M. Pereira, C. da Silva, L. Souza-Neta, R. Geris, D. Martins, A. Santana, L. Barbosa, H. Silva, G. Freitas, M. Figueiredo, F. de Oliveira, R. Batista, Antibacterial Activity of the Alkaloid-Enriched Extract from Prosopis juliflora Pods and Its Influence on in Vitro Ruminal Digestion, Int. J. Mol. Sci. 14 (2013) 8496–8516. doi:10.3390/ijms14048496.

[157] A. Rahman, V. Samoylenko, M. Jacob, R. Sahu, S. Jain, S. Khan, B. Tekwani, I. Muhammad, Antiparasitic and Antimicrobial Indolizidines from the Leaves of Prosopis glandulosa var. glandulosa, Planta Med. 77 (2011) 1639–1643. doi:10.1055/s-0030-1270906.

[158] S. Henciya, P. Seturaman, A.R. James, Y.-H.H. Tsai, R. Nikam, Y.-C.C. Wu, H.-U.U. Dahms, F.R. Chang, Biopharmaceutical potentials of Prosopis spp. (Mimosaceae, Leguminosa), J. Food Drug Anal. 25 (2017) 187–196. doi:10.1016/j.jfda.2016.11.001.

[159] R. Batista, C.C. Santana, A.V. Azevedo-Santos, A.M. Suarez-Fontes, J.L. de A.A. Ferraz, L.A.M. Silva, M.A. Vannier-Santos, In vivo antimalarial extracts and constituents of Prosopis juliflora (Fabaceae), J. Funct. Foods. 44 (2018) 74–78. doi:10.1016/j.jff.2018.02.032.

[160] B. Pizzo, C.L. Pometti, J.-P. Charpentier, N. Boizot, B.O. Saidman, Relationships involving several types of extractives of five native argentine wood species of genera Prosopis and Acacia, Ind. Crops Prod. 34 (2011) 851–859. doi:10.1016/j.indcrop.2011.02.003.

[161] Jamal Elmezughi, Bioactive natural compounds from Prosopis africana and Abies nobili, J. Appl. Pharm. Sci. 3 (2013) 40–43. doi:10.7324/JAPS.2013.30308.

[162] M.J. Pérez, A.S. Cuello, I.C. Zampini, R.M. Ordoñez, M.R. Alberto, C. Quispe, G. Schmeda-Hirschmann, M.I. Isla, Polyphenolic compounds and anthocyanin content of Prosopis nigra

and Prosopis alba pods flour and their antioxidant and anti-inflammatory capacities, Food Res. Int. 64 (2014) 762–771. doi:10.1016/j.foodres.2014.08.013.

[163] R.N. Yadava, P. Yadava, ANTIOXIDANT AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF A NEW ISOFLAVONE GLYCOSIDE FROM THE ROOTS OF Prosopis Spicigera, World J. Pharm. Res. 3 (2014) 532–541.

[164] D.S. Prabha, H.-U. Dahms, P. Malliga, Pharmacological potentials of phenolic compounds from Prosopis spp.-a review, J. Coast. Life Med. 2 (2014) 918–924. doi:10.12980/JCLM.2.2014J27.

[165] S.K. Malik, M. Ahmed, F. Khan, Identification of novel anticancer terpenoids from *Prosopis juliflora* (Sw) DC (Leguminosae) pods, Trop. J. Pharm. Res. 17 (2018) 661. doi:10.4314/tjpr.v17i4.14.

[166] G.A. de B. Damasceno, M. Ferrari, R.B. Giordani, Prosopis juliflora (SW) D.C., an invasive specie at the Brazilian Caatinga: phytochemical, pharmacological, toxicological and technological overview, Phytochem. Rev. 16 (2017) 309–331. doi:10.1007/s11101-016-9476-y.

[167] C. George, A. Lochner, B. Huisamen, The efficacy of Prosopis glandulosa as antidiabetic treatment in rat models of diabetes and insulin resistance, J. Ethnopharmacol. 137 (2011) 298–304. doi:10.1016/j.jep.2011.05.023.

[168] Q. Khuong-Huu, G. Ratle, X. Monseur, R. Goutarel, Alcaloïdes Pipéridiniques II. Structures de la Prosopine et de la Prosopinine, Alcaloïdes du Prosopis Africana (Guill. et Perr.) Taub. [1], Bull. Des Sociétés Chim. Belges. 81 (1972) 425–441. doi:10.1002/bscb.19720810141.

[169] Q. Khuong-Huu, G. Ratle, X. Monseur, R. Goutarel, Alcaloïdes Pipéridiniques III. Nouveaux Alcaloïdes du Prosopis Africana (Guill. et Perr.) Taub.: Isoprosopinines A et B, Prosophylline, Prosafrine Et Prosafrinine [1], Bull. Des Sociétés Chim. Belges. 81 (1972) 443–458. doi:10.1002/bscb.19720810142.

[170] R. Ott-Longoni, N. Viswanathan, M. Hesse, Die Konstitution des Alkaloides Juliprosopin aus Prosopis juliflora A. Dc. 176. Mitteilung über organische Naturstoffe, Helv. Chim. Acta. 63 (1980) 2119–2129. doi:10.1002/hlca.19800630738.

[171] R.J. Highet, Alkaloids of Cassia Species. I. Cassine, J. Org. Chem. 29 (1964) 471–474. doi:10.1021/jo01025a056.

[172] V.U. Ahmad, A. Basha, W. Haque, New Alkaloids from Prosopis juliflora DC, Zeitschrift Für Naturforsch. B. 33 (1978) 347–348. doi:10.1515/znb-1978-0322.

[173] P. Dätwyler, R. Ott-Longoni, E. Schöpp, M. Hesse, Über Juliprosin, ein weiteres Alkaloid aus Prosopis juliflora A . DC . 180. Mitteilung über organische Naturstoffe, Helv. Chim. Acta. 64 (1981) 1959–1963. doi:10.1002/hlca.19810640629.

[174] V.U. Ahmad, A. Sultana, S. Qazi, Alkaloids from the Leaves of Prosopis juliflora, J. Nat. Prod. 52 (1989) 497–501. doi:10.1021/np50063a005.

[175] V.D.A. Silva, B.P.S. Pitanga, R.P. Nascimento, C.S. Souza, P.L.C. Coelho, N. Menezes-Filho, A.M.M. Silva, M. de F.D. Costa, R.S. El-Bachá, E.S. Velozo, S.L. Costa, Juliprosopine and Juliprosine from Prosopis juliflora Leaves Induce Mitochondrial Damage and Cytoplasmic Vacuolation on Cocultured Glial Cells and Neurons, Chem. Res. Toxicol. 26 (2013) 1810–1820. doi:10.1021/tx4001573.

[176] S. Valli, S. Gokulshankar, B.K. Mohanty, M.S. Ranjith, S.R. Ashutosh, V. Remya, Anticryptococcal activity of alkaloid rich fraction of leaves of Prosopis juliflora - A future promising supplementary therapy for cryptococcosis and cryptococcal meningitis?, Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 6 (2014) 491–495.

[177] V. Samoylenko, M.K. Ashfaq, M.R. Jacob, B.L. Tekwani, S.I. Khan, S.P. Manly, V.C. Joshi, L.A. Walker, I. Muhammad, Indolizidine, Antiinfective and Antiparasitic Compounds from Prosopis glandulosa var. glandulosa, J. Nat. Prod. 72 (2009) 92–98. doi:10.1021/np800653z.

[178] Z. Bennadji, C. Fagúndez, M. Puppo, P. Nuñez, M. Alfonso, F. Rodríguez, Identificación y caracterización de especies arbóreas nativas y exóticas para la implementación de proyectos en el marco del mecanismo de desarrollo limpio (MDL) en el Uruguay : Algunos resultados preliminares., Rev. INIA. (2007) 30–33. doi:10.1016/S0040-6031(97)00339-0.

[179] TAPPI T 264 cm-07, Preparation of wood for chemical analysis., in: 2007.

[180] T. Ehrman, Determination of Acid-Soluble Lignin in Biomass, Lab. Anal. Proced. (1996) 8.

[181] a. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker, NREL/TP-510-42618 analytical procedure - Determination of structural carbohydrates and lignin in Biomass, Lab. Anal. Proced. (2012) 17. doi:NREL/TP-510-42618.

[182] A. Sluiter, B. Hames, R.O. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. of Energy, A. Dötsch, J. Severin, W. Alt, E. a Galinski, J.-U. Kreft, Determination of Ash in Biomasss: Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL/TP-510-42622., (2008) 8. https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42622.pdf.

[183] O. Faix, D. Meier, I. Fortmann, Thermal degradation products of wood, Holz Als Roh- Und Werkst. 48 (1990) 281–285. doi:10.1007/BF02639897.

[184] O. Faix, D. Meier, I. Fortmann, Thermal degradation products of wood, Holz Als Roh- Und Werkst. 48 (1990) 351–354. doi:10.1007/BF02639897.

[185] O. Faix, I. Fortmann, J. Bremer, D. Meier, Thermal degradation products of wood, Holz Als Roh- Und Werkst. 49 (1991) 213–219. doi:10.1007/BF02613278.

[186] O. Faix, I. Fortmann, J. Bremer, D. Meier, Thermal degradation products of wood, Holz Als Roh- Und Werkst. 49 (1991) 299–304. doi:10.1007/BF02663795.

[187] M.L. Fidalgo, M.C. Terron, A.T. Martinez, A.E. Gonzalez, F.J. Gonzalez-Vila, G.C. Galletti, Comparative study of fractions from alkaline extraction of wheat straw through chemical degradation, analytical pyrolysis, and spectroscopic techniques, J. Agric. Food Chem. 41 (1993) 1621–1626. doi:10.1021/jf00034a019.

[188] S. Camarero, P. Bocchini, G.C. Galletti, A.T. Martínez, Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry analysis of phenolic and etherified units in natural and industrial lignins, Rapid Commun. Mass Spectrom. 13 (1999) 630–636. doi:10.1002/(SICI)1097-0231(19990415)13:7<630::AID-RCM535>3.0.CO;2-5.

[189] S. Camarero, P. Bocchini, G.. C. Galletti, M.J. Martínez, A.T. Martínez, M.. Martínez, A.. Martínez, Compositional changes of wheat lignin by a fungal peroxidase analyzed by pyrolysis-GC-MS, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 58–59 (2001) 413–423. doi:10.1016/S0165-2370(00)00115-7.

[190] J.C. del Río, A. Gutiérrez, I.M. Rodríguez, D. Ibarra, Á.T. Martínez, Composition of non-woody plant lignins and cinnamic acids by Py-GC/MS, Py/TMAH and FT-IR, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 79 (2007) 39–46. doi:10.1016/j.jaap.2006.09.003.

[191] Y. Huang, H. Liu, H. Yuan, H. Zhan, X. Zhuang, S. Yuan, X. Yin, C. Wu, Relevance between chemical structure and pyrolysis behavior of palm kernel shell lignin, Sci. Total Environ. 633 (2018) 785–795. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.238.

[192] G. Gellerstedt, J. Pranda, E.-L. Lindfors, Structural and Molecular Properties of Residual Birch Kraft Lignins, J. Wood Chem. Technol. 14 (1994) 467–482. doi:10.1080/02773819408003108.

[193] A.B. Blakeney, P.J. Harris, R.J. Henry, B.A. Stone, A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis, Carbohydr. Res. 113 (1983) 291–299. doi:10.1016/0008-6215(83)88244-5.

[194] F.A. Pettolino, C. Walsh, G.B. Fincher, A. Bacic, Determining the polysaccharide composition of plant cell walls, Nat. Protoc. 7 (2012) 1590–1607. doi:10.1038/nprot.2012.081.

[195] H. Wagner, S. Bladt, Plant Drug Analysis, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996. doi:10.1007/978-3-642-00574-9.

[196] A. Carrillo, G. Koch, I. Mayer, F. Hapla, Wood Anatomical Characteristics and Chemical Composition Of Prosopis Laevigata Grown in the Northeast of Mexico, IAWA J. 29 (2008) 25–34. doi:10.1163/22941932-90000167.

[197] S. Pan, Y. Pu, M. Foston, A.J. Ragauskas, Compositional Characterization and Pyrolysis of Loblolly Pine and Douglas-fir Bark, BioEnergy Res. 6 (2013) 24–34. doi:10.1007/s12155-012-9223-1.

[198] A. Lourenço, H. Pereira, Compositional Variability of Lignin in Biomass, in: Lignin - Trends Appl., InTech, 2018. doi:10.5772/intechopen.71208.

[199] L. Reina, Z. Bennadji, V. Vinciguerra, F. Ferreira, G. Moyna, P. Menendez, Isolation and structural characterization of new piperidine alkaloids from Prosopis affinis, Phytochem. Lett. 14 (2015) 265–269. doi:10.1016/j.phytol.2015.10.022.

[200] L. Reina, G. Bottini, Z. Bennadji, V. Vinciguerra, F. Ferreira, P. Menendez, G. Moyna, Aggregation behavior of 6-isocassine and N-methyl-6-isocassine: Insights into the biological mode of action of lipid alkaloids, Nat. Prod. Commun. 11 (2016) 1641–1644.

[201] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, Structure Determination of Organic Compounds, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009. doi:10.1007/978-3-540-93810-1.

[202] S. Sebastian, N. Sundaraganesan, The spectroscopic (FT-IR, FT-IR gas phase, FT-Raman and UV) and NBO analysis of 4-Hydroxypiperidine by density functional method, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 75 (2010) 941–952. doi:10.1016/j.saa.2009.11.030.

[203] C. Parlak, Theoretical and experimental vibrational spectroscopic study of 4-(1-Pyrrolidinyl)piperidine, J. Mol. Struct. 966 (2010) 1–7. doi:10.1016/j.molstruc.2009.11.055.

[204] V. Samoylenko, D. Dunbar, M. Jacob, V. Joshi, M. Ashfaq, M. Ilias, Two New Alkylated Piperidine Alkaloids from Western Honey Mesquite: Prosopis glandulosa Torr. var. torreyana, Nat. Prod. Commun. 3 (2008) 35–40. doi:10.1055/s-2008-1075314.

[205] C. Viegas, V. Da S. Bolzani, M. Furlan, E.J. Barreiro, M.C.M. Young, D. Tomazela, M.N. Eberlin, Further bioactive piperidine alkaloids from the flowers and green fruits of Cassia spectabilis, J. Nat. Prod. 67 (2004) 908–910. doi:10.1021/np0303963.

[206] I.B. Gianinetto, J.L. Cabrera, H.R. Juliani, Isolation of N-Methylcassine From Species of the Genus Prosopis, J. Nat. Prod. 43 (1980) 632–633. doi:10.1021/np50011a017.

[207] I. Christofidis, A. Welter, J. Jadot, Spectaline and iso-6 cassine, two new piperidin 3-ol alkaloids from the leaves of cassia spectabilis, Tetrahedron. 33 (1977) 977–979. doi:10.1016/0040-4020(77)80211-1.

[208] D. Lythgoe, M.J. Vernengo, Alkaloids from cassia carnaval speg.: Cassine and carnavaline, Tetrahedron Lett. 8 (1967) 1133–1137. doi:10.1016/S0040-4039(00)90651-8.

[209] W.Y. Rice, J.L. Coke, Structure and Configuration of Alkaloids. II. Cassine, J. Org. Chem. 31 (1966) 1010–1012. doi:10.1021/jo01342a005.

[210] G. Vázquez, E. Fontenla, J. Santos, M.S. Freire, J. González-Álvarez, G. Antorrena, Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (Castanea sativa) shell and eucalyptus (Eucalyptus globulus) bark extracts, Ind. Crops Prod. 28 (2008) 279–285. doi:10.1016/j.indcrop.2008.03.003.

[211] I. Miranda, J. Gominho, I. Mirra, H. Pereira, Fractioning and chemical characterization of barks of Betula pendula and Eucalyptus globulus, Ind. Crops Prod. 41 (2013) 299–305. doi:10.1016/j.indcrop.2012.04.024.

[212] K. Senelwa, R.E.H. Sims, Fuel characteristics of short rotation forest biomass, Biomass and Bioenergy. 17 (1999) 127–140. doi:10.1016/S0961-9534(99)00035-5.

[213] K.R. Yadav, R.K. Sharma, R.M. Kothari, Bioconversion of eucalyptus bark waste into soil conditioner, Bioresour. Technol. 81 (2002) 163–165. doi:10.1016/S0960-8524(01)00061-X.

[214] I. Mota, P.C. Rodrigues Pinto, C. Novo, G. Sousa, O. Guerreiro, Â.R. Guerra, M.F. Duarte, A.E. Rodrigues, Extraction of Polyphenolic Compounds from Eucalyptus globulus Bark: Process Optimization and Screening for Biological Activity, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 6991–7000. doi:10.1021/ie300103z.

[215] G. SCURFIELD, A.J. MICHELL, S.R. SILVA, Crystals in woody stems, Bot. J. Linn. Soc. 66 (1973) 277–289. doi:10.1111/j.1095-8339.1973.tb02175.x.

[216] E.L. Kotina, A. V. Stepanova, A.A. Oskolski, P.M. Tilney, B.E. Van Wyk, Crystal types and their distribution in the bark of African genistoid legumes (Fabaceae tribes Sophoreae, Podalyrieae, Crotalarieae and Genisteae), Bot. J. Linn. Soc. 178 (2015) 620–632. doi:10.1111/boj.12292.

[217] O. Faix, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, in: S.Y. Lin, C.W. Dence (Eds.), Methods Lignin Chem., 1992: pp. 83–109. doi:10.1007/978-3-642-74065-7_7.

[218] G. Vázquez, G. Antorrena, J. González, S. Freire, FTIR, 1 H and 13 C NMR Characterization of Acetosolv-Solubilized Pine and Eucalyptus Lignins, Holzforschung. 51 (1997) 158–166. doi:10.1515/hfsg.1997.51.2.158.

[219] J.R. Obst, Guaiacyl and syringyl lignin composition in hardwood cell components, Holzforschung. 36 (1982) 143–152. doi:10.1515/hfsg.1982.36.3.143.

[220] W.E. Collier, T.P. Schultz, V.F. Kalasinsky, Infrared Study of Lignin: Reexamination of Aryl-Alkyl Ether C—O Stretching Peak Assignments, Holzforschung. 46 (1992) 523–528. doi:10.1515/hfsg.1992.46.6.523.

[221] J.C. Del Río, J. Rencoret, P. Prinsen, Á.T. Martínez, J. Ralph, A. Gutiérrez, Structural characterization of wheat straw lignin as revealed by analytical pyrolysis, 2D-NMR, and reductive cleavage methods, J. Agric. Food Chem. 60 (2012) 5922–5935. doi:10.1021/jf301002n.

[222] S.H. Ghaffar, M. Fan, Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw, Biomass and Bioenergy. 57 (2013) 264–279. doi:10.1016/j.biombioe.2013.07.015.

[223] M.G. Aguayo, J. Ruiz, M. Norambuena, R. Teixeira Mendonça, Structural features of dioxane lignin from Eucalyptus globulus and their relationship with the pulp yield of contrasting genotypes, Maderas. Cienc. y Tecnol. 17 (2015) 625–636. doi:10.4067/S0718-221X2015005000055.

[224] A. Tolbert, H. Akinosho, R. Khunsupat, A.K. Naskar, A.J. Ragauskas, Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies, Biofuels, Bioprod. Biorefining. 8 (2014) 836–856. doi:10.1002/bbb.1500.

[225] A. Guerra, I. Filpponen, L.A. Lucia, D.S. Argyropoulos, Comparative evaluation of three lignin isollation protocols for various wood species, J. Agric. Food Chem. 54 (2006) 9696–9705.

[226] A. Guerra, I. Filpponen, L.A. Lucia, C. Saquing, S. Baumberger, D.S. Argyropoulos, Toward a better understanding of the lignin isolation process from wood, J. Agric. Food Chem. 54 (2006) 5939–5947. doi:10.1021/jf060722v.

[227] A.K. Tolbert, T. Ma, U.C. Kalluri, A.J. Ragauskas, Determining the Syringyl/Guaiacyl Lignin Ratio in the Vessel and Fiber Cell Walls of Transgenic Populus Plants, Energy and Fuels. 30 (2016) 5716–5720. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b00560.

[228] H. Yoshida, R. Mörck, K.P. Kringstad, H. Hatakeyama, Kraft lignin in polyurethanes. II. Effects of the molecular weight of kraft lignin on the properties of polyurethanes from a kraft lignin–polyether triol–polymeric MDI system, J. Appl. Polym. Sci. 40 (1990) 1819–1832. doi:10.1002/app.1990.070401102.

[229] D. V. Evtuguin, J.L. Tomás, A.M.S. Silva, C.P. Neto, Characterization of an acetylated heteroxylan from Eucalyptus globulus Labill, Carbohydr. Res. 338 (2003) 597–604. doi:10.1016/S0008-6215(02)00529-3.

[230] E. Hägglund, B. Lindberg, J. McPherson, Dimethylsulfoxide, a solvent for hemicelluloses, Acta Chem. Scand. 10 (1956) 1160–1164.

[231] A. da S. Magaton, D. Piló-Veloso, J.L. Colodette, Caracterização das O-acetil-(4-O-metilglicurono)xilanas isoladas da madeira de Eucalyptus urograndis, Quim. Nova. 31 (2008) 1085–1088. doi:10.1590/S0100-40422008000500027.

[232] A.A. Shatalov, D. V Evtuguin, C. Pascoal Neto, (2-O-α-D-Galactopyranosyl-4-O-methyl-α-D-glucurono)-D-xylan from Eucalyptus globulus Labill, Carbohydr. Res. 320 (1999) 93–99. doi:10.1016/S0008-6215(99)00136-6.

[233] A.F.A. Chimphango, W.H. van Zyl, J.F. Görgens, Isolation, characterization and enzymatic modification of water soluble xylans from Eucalyptus grandis wood and sugarcane bagasse, J. Chem. Technol. Biotechnol. 87 (2012) 1419–1429. doi:10.1002/jctb.3761.

[234] W.B. Wei, L.N. Li, L. Chang, Z. Wang, Chemical and structural characterization of alkaline-extractable hemicelluloses from various eucalyptus species, J. Appl. Polym. Sci. 130 (2013) 2390–2398. doi:10.1002/app.39430.

[235] M. Kačuráková, E. Petráková, A. Ebringerová, Infrared spectra of the positional isomers of the methyl xylobiosides in the " anomeric region ", Carbohydr. Res. 207 (1990) 121–125.

[236] M. Kačuráková, A. Ebringerová, J. Hirsch, Z. Hromádková, Infrared study of arabinoxylans, J. Sci. Food Agric. 66 (1994) 423–427. doi:10.1002/jsfa.2740660323.

[237] M. Kačuráková, N. Wellner, a Ebringerová, Z. Hromádková, R.. Wilson, P.. Belton, Characterisation of xylan-type polysaccharides and associated cell wall components by FT-IR and FT-Raman spectroscopies, Food Hydrocoll. 13 (1999) 35–41. doi:10.1016/S0268-005X(98)00067-8.

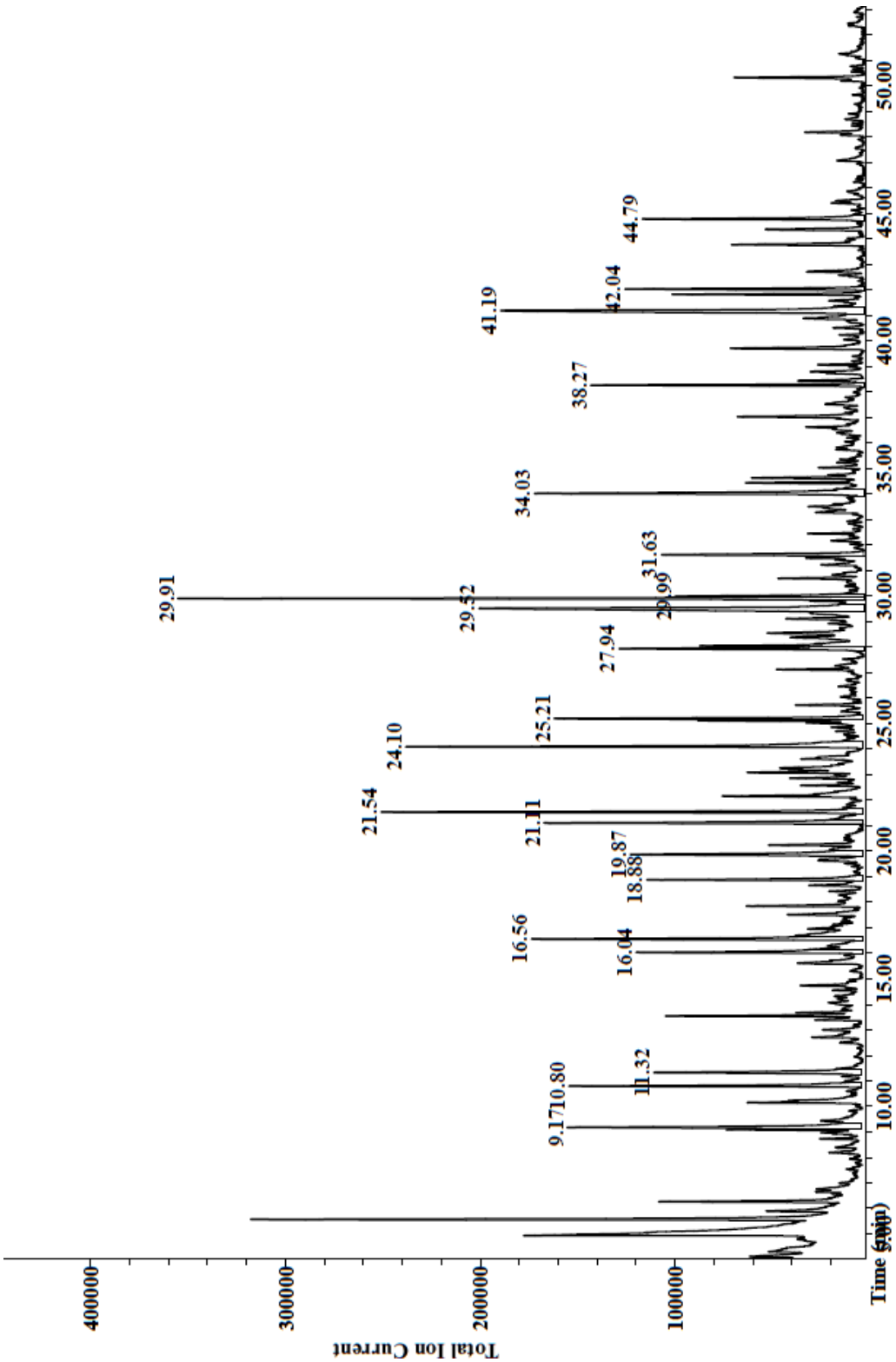
[238] R.H. Marchessault, C.Y. Liang, The infrared spectra of crystalline polysaccharides. VIII. Xylans, J. Polym. Sci. 59 (1962) 357–378. doi:10.1002/pol.1962.1205916813.

[239] W. Wei, L. Li, L. Chang, Z. Wang, Chemical and structural characterization of alkaline-extractable hemicelluloses from various eucalyptus species, J. Appl. Polym. Sci. 130 (2013) 2390–2398. doi:10.1002/app.39430.

Anexos

Muestra B9 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados)

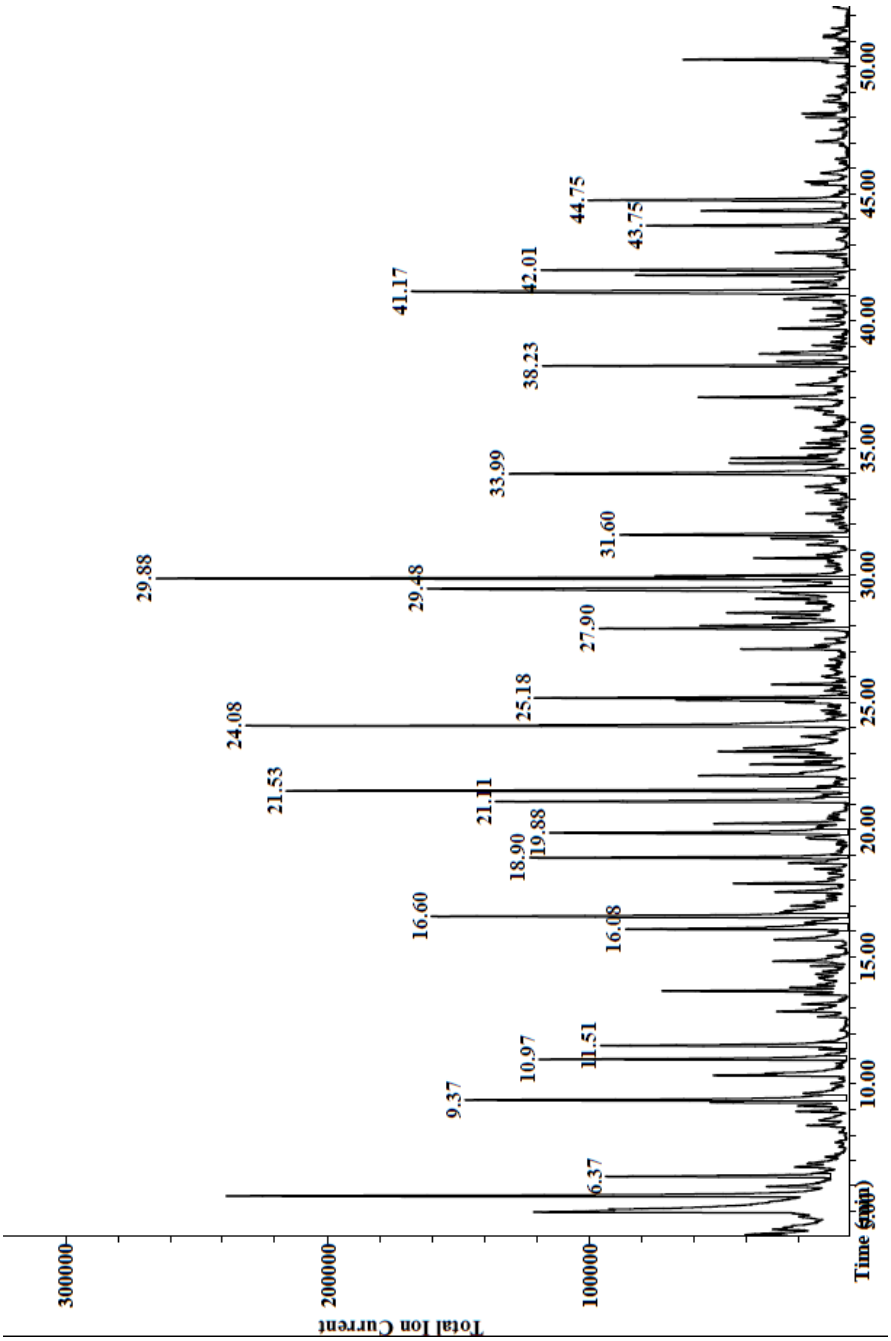
Compound	Time	Area	Molar Area (%)	Origin
Acetic acid	4.949	18310595	19.26	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.571	12358459	10.54	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.098	2001474	1.21	C
unknow	10.151	832849		
Methyl pyruvate	10.798	5782424	3.58	C
Furfural	11.332	6028625	3.96	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.037	5974203	3.85	C
2(5H)-Furanone	17.857	2482083	1.86	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.885	4461285	2.47	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.873	6222645	3.51	C
Phenol	21.111	7734210	5.19	H
Guaiacol	21.541	8654408	4.40	G
m-/p-Cresol	24.103	10545555	6.16	H
Anhydro sugar	25.132	2719839	0.00	
4-Methylguaiacol	25.207	6399077	2.93	G
4-Ethylphenol	27.129	1169723	0.61	H
unknow	27.948	4936133	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.057	2070592.2	0.86	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.527	15967591	7.63	C
4-Vinylguaiacol	29.917	11428168	4.81	G
Eugenol	30.708	1438503	0.55	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.631	4841801	1.98	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.039	8404509	3.23	G
4-Methylsyringol	34.45	1822333	0.68	S
Vanillin	34.647	1593435	0.66	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.044	2745795	1.04	G
4-Vinylsyringol	38.28	4584604	1.61	S
Guaiacylacetone	38.457	1366993	0.48	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan	41.2	10788472	4.20	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.843	2996626	0.97	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.795	4952870	1.74	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
		S/G ratio	0.25	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra B9 corteza de *Prosopis affinis*.

Muestra D6 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

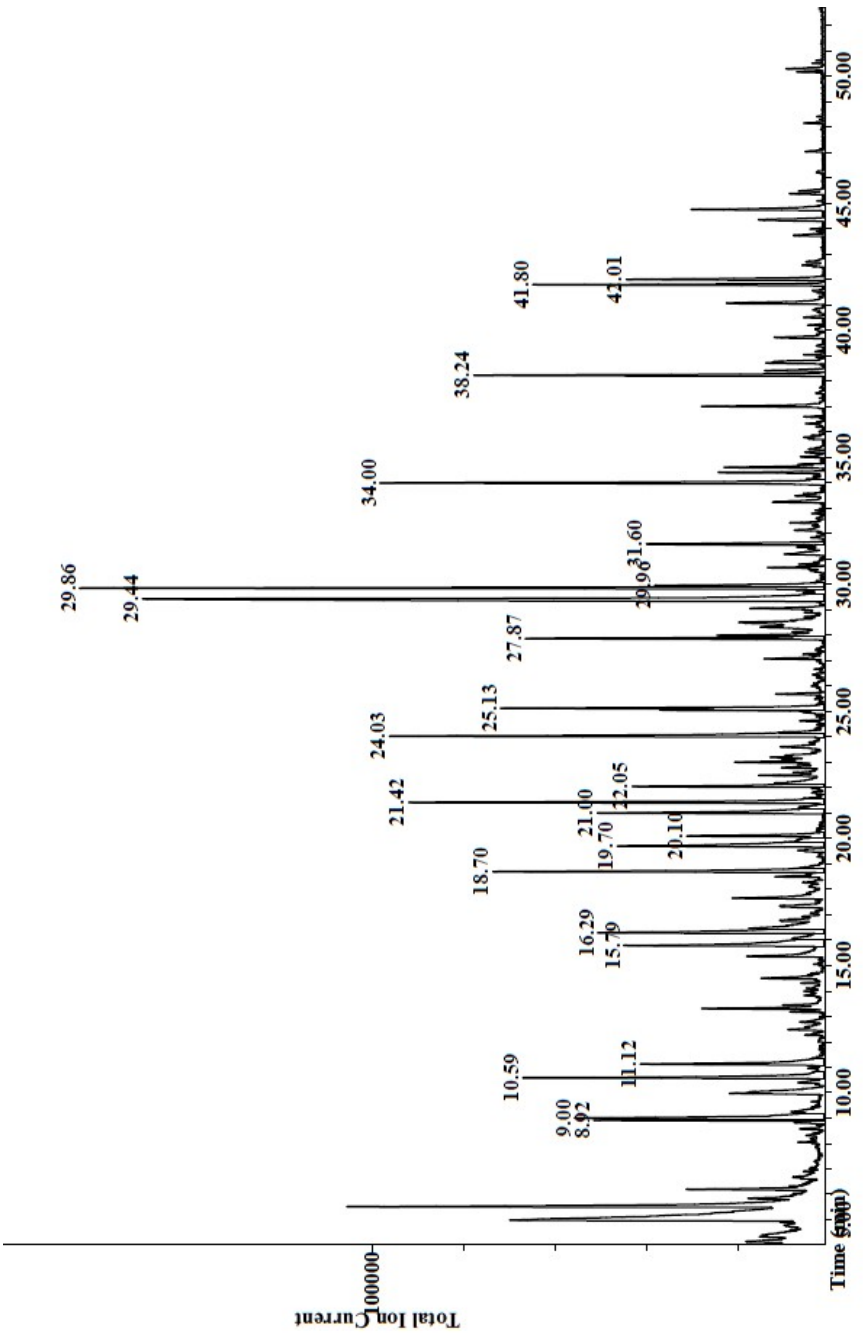
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.974	5836970	8.33	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.606	10660057	12.34	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.288	1468526	1.21	C
unknow	10.343	965444		
Methyl pyruvate	10.979	4186197	3.52	C
Furfural	11.516	5050380	4.51	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.094	4640870	4.06	C
2(5H)-Furanone	17.892	1395245	1.42	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.902	4840105	3.64	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.881	5928873	4.53	C
Phenol	21.111	5154818	4.70	H
Guaiacol	21.537	7530917	5.20	G
m-/*p*-Cresol	24.087	10902626	8.65	H
Anhydro sugar	25.106	2505688	0.00	
4-Methylguaiacol	25.186	4644987	2.88	G
4-Ethylphenol	27.107	1185547	0.83	H
unknow	27.914	3784235	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.027	1192826	0.67	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.48	13039887	8.46	C
4-Vinylguaiacol	29.885	9120449	5.21	G
Eugenol	30.681	993135	0.52	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.599	4104901	2.28	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.005	5124086	2.68	G
4-Methylsyringol	34.416	1483404	0.76	S
Vanillin	34.611	1320464	0.74	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.007	2498248	1.29	G
4-Vinylsyringol	38.242	3835933	1.83	S
Guaiacylacetone	38.416	1166772	0.56	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan	41.168	11156760	5.90	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.805	2619146	1.16	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.757	4508852	2.15	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
		S/G ratio	0.28	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra D6 corteza de *Prosopis affinis.*

Muestra E18 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

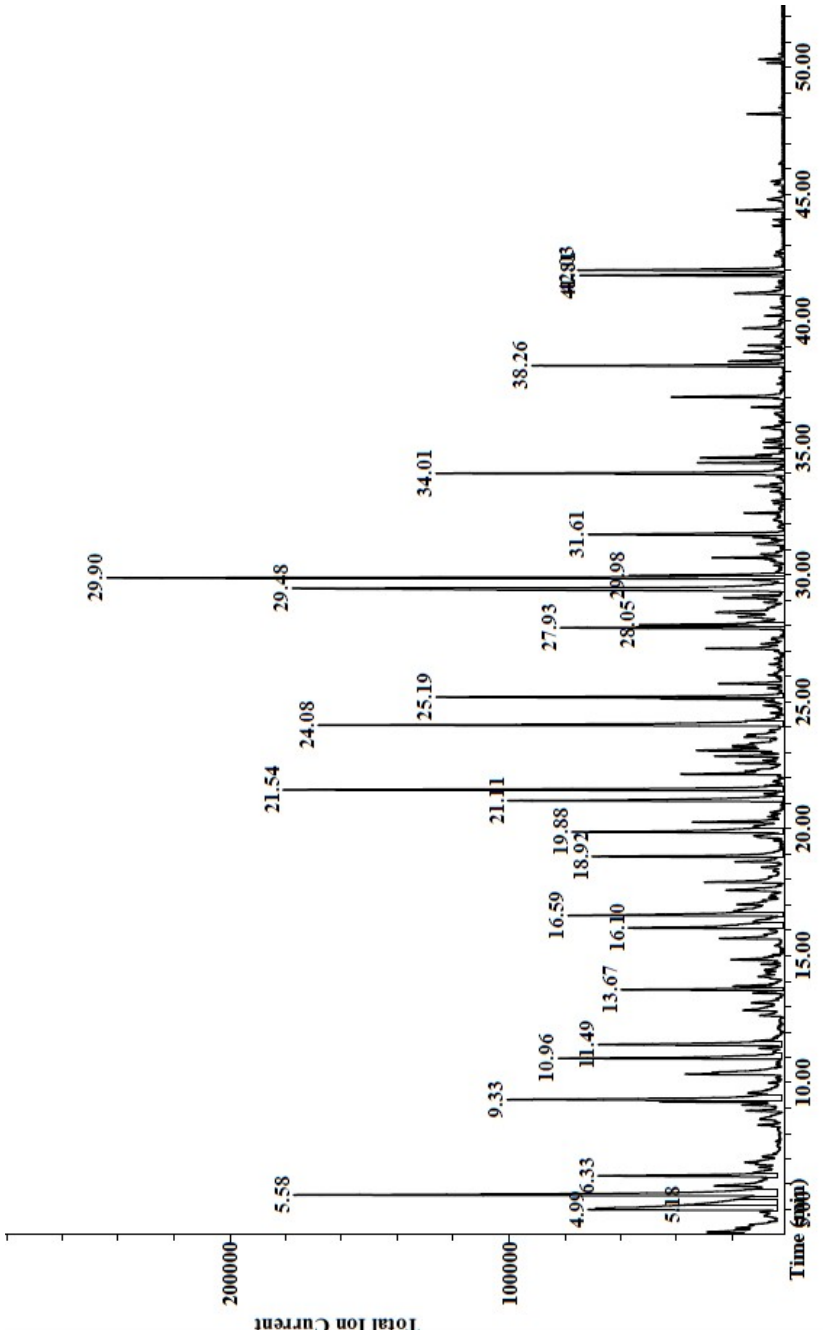
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.985	8481615	21.55	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.513	5320579	10.96	C
2-Hydroxyethyl acetate	8.919	1582323	2.32	C
unknow				
Methyl pyruvate	10.587	2626006	3.93	C
Furfural	11.128	2138254	3.40	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	15.792	2152275	3.35	C
2(5H)-Furanone	17.659	745521	1.35	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.704	2885680	3.86	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.712	3106165	4.23	C
Phenol	21.01	2473363	4.01	H
Guaiacol	21.427	3646259	4.48	G
m-/*p*-Cresol	24.036	4479455	6.32	H
Anhydro sugar	25.063	1065513	0.00	
4-Methylguaiacol	25.135	2691659	2.97	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.997	870651	0.00	
4-Ethylguaiacol			0.00	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.435	9390080	10.85	C
4-Vinylguaiacol	29.866	5378642	5.47	G
Eugenol			0.00	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.597	1294824	1.28	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.004	2230346	2.07	G
4-Methylsyringol	34.415	639199	0.58	S
Vanillin	34.617	653175	0.66	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.017	1036207	0.95	G
4-Vinylsyringol	38.243	2358091	2.00	S
Guaiacylacetone			0.00	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan	41.08	1029779	0.97	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.804	1748440	1.37	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.766	1263496	1.07	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
		S/G ratio	0.30	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra E18 corteza de *Prosopis affinis*.

Muestra E21 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

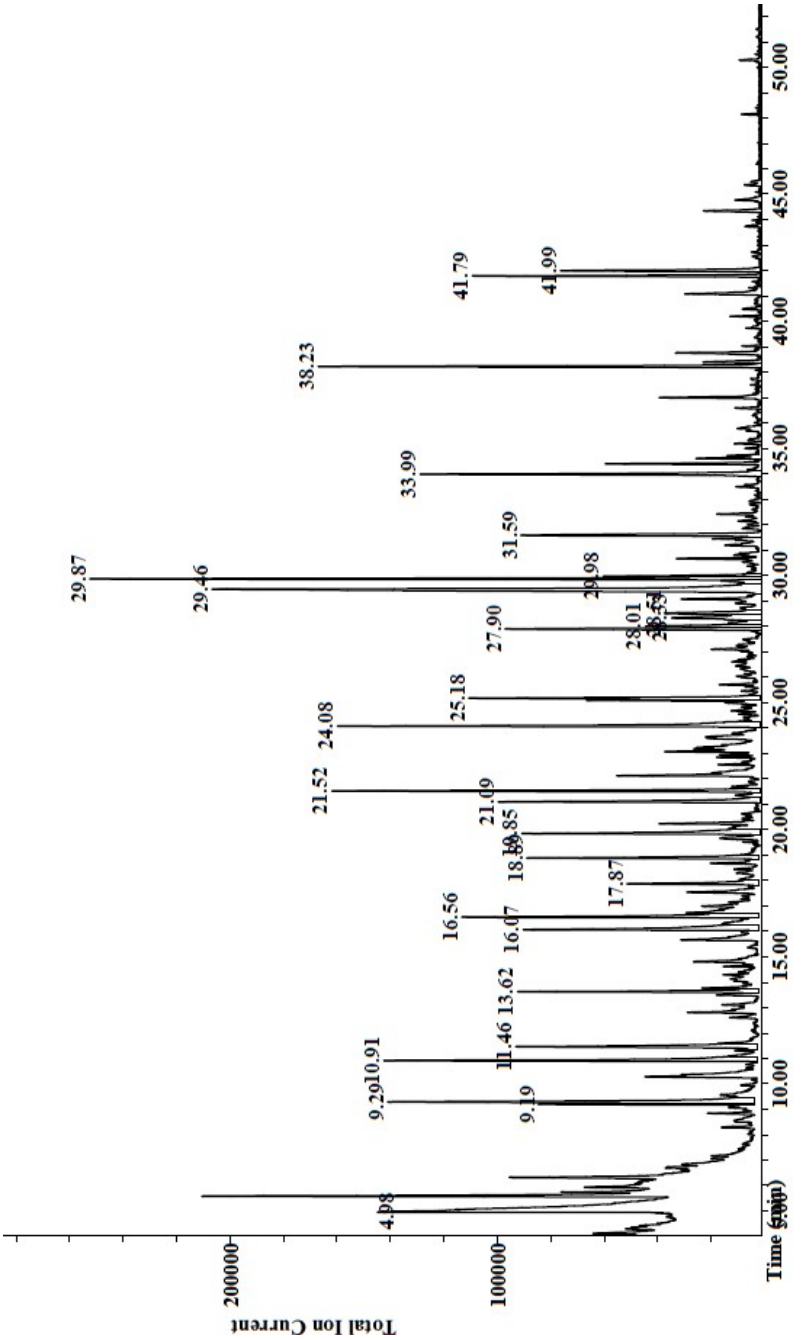
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	5	10092232	18.00	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.579	8874973	12.83	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.256	1303994	1.34	C
unknow	10.341	1103324		
Methyl pyruvate	10.964	3316146	3.48	C
Furfural	11.506	3551076	3.96	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.103	3149474	3.44	C
2(5H)-Furanone	17.91	1143608	1.46	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2	18.917	2836390	2.66	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenter	19.888	3792816	3.62	C
Phenol	21.117	4626670	5.27	H
Guaiacol	21.55	6322309	5.46	G
m-/*p*-Cresol	24.095	7594890	7.53	H
Anhydro sugar	25.129	1137495	0.00	
4-Methylguaiacol	25.194	4263391	3.31	G
4-Ethylphenol	25.731	842026	0.74	H
unknow	27.931	2841746	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.046	1668504	1.17	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.479	10304370	8.35	C
4-Vinylguaiacol	29.898	7992759	5.70	G
Eugenol	30.694	872185	0.57	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.613	2920433	2.03	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.018	4657453	3.04	G
4-Methylsyringol	34.433	926903	0.59	S
Vanillin	34.636	861272	0.61	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.03	1562685	1.01	G
4-Vinylsyringol	38.259	2837599	1.69	S
Guaiacylacetone	38.438	712901	0.42	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan	41.112	878051	0.58	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.818	2083264	1.15	S
Coniferyl alcohol (*trans*)			0.00	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.26	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra E21 corteza de *Prosopis affinis*.

Muestra E37 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

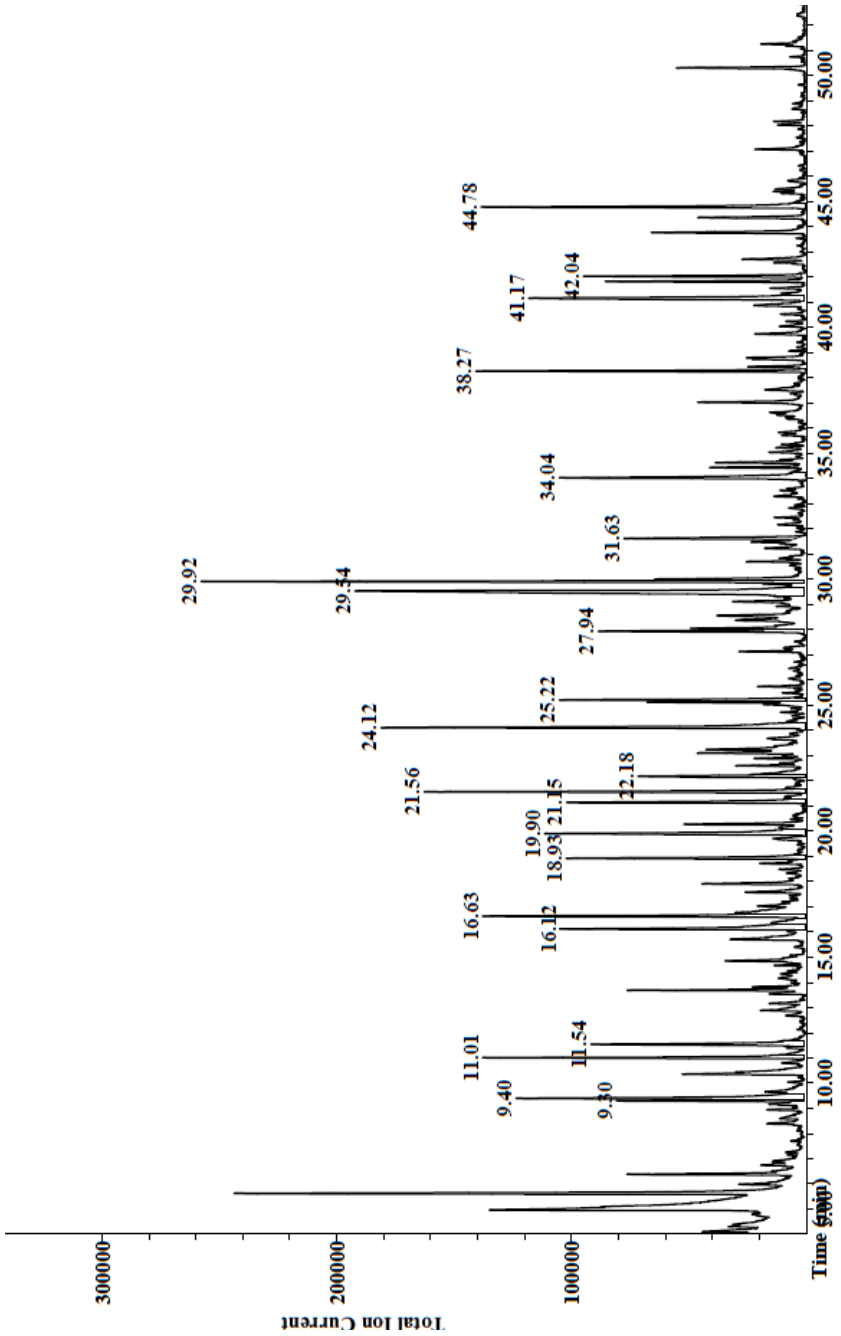
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.96	15094280	22.57	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.582	7525657	9.12	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.291	5865159	5.06	C
unknow				
Methyl pyruvate	10.92	6292122	5.53	C
Furfural	11.464	5132483	4.80	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.073	3979290	3.64	C
2(5H)-Furanone	17.876	1767777	1.89	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.89	3606984	2.84	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.855	4623463	3.70	C
Phenol	21.105	3754658	3.58	H
Guaiacol	21.53	5345004	3.87	G
m-/*p*-Cresol	24.082	6505311	5.40	H
Anhydro sugar	25.103	1977715	0.00	
4-Methylguaiacol	25.18	4158372	2.70	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.905	3606865	0.00	
4-Ethylguaiacol			0.00	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.47	13462285	9.15	C
4-Vinylguaiacol	29.878	8225207	4.92	G
Eugenol			0.00	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.593	3035167.1	1.77	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	33.994	4407558	2.41	G
4-Methylsyringol	34.408	1634596	0.87	S
Vanillin			0.00	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.009	1382346	0.75	G
4-Vinylsyringol	38.235	5279904	2.63	S
Guaiacylacetone			0.00	G
4- Allylsyringol	38.77	1318001	0.61	S
Levoglucosan	41.093	1207377	0.67	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.794	3233731	1.50	S
Coniferyl alcohol (*trans*)			0.00	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.50	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra E37 corteza de *Prosopis affinis*.

Muestra E42 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

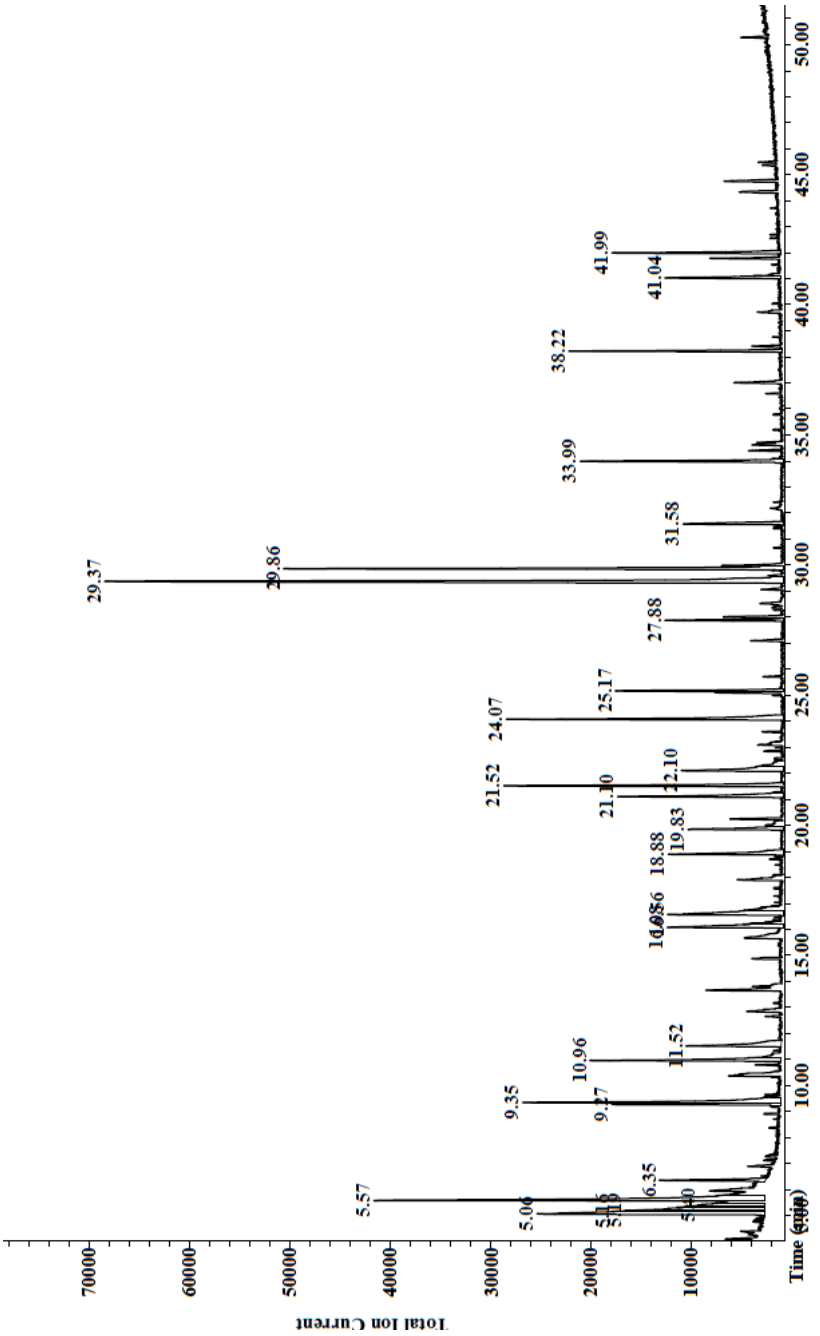
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.97	17428161	23.93	C
2-Propanone, 1-hydroxy	5.627	11039594	12.29	C
1,2-Ethanediol, monoacetate	9.306	2874572	2.28	C
Unknow	10.364	2034915		
Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester			0.00	C
Furfural	11.541	4605137	3.95	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.124	5429742	4.56	C
2(5H)-Furanone	17.92	1584434	1.55	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one	18.935	3554701	2.57	C
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl	19.915	6529184	4.80	C
Phenol	21.148	3976038	3.48	H
Guaiacol	21.572	5723359	3.80	G
m-/p-Cresol	24.125	7325462	5.59	H
anhydro sugar	25.141	2560577	0.00	
4-Methylguaiacol	25.221	3763069	2.25	G
Phenol, 4-ethyl-	27.143	609155	0.41	H
Unknow	27.947	3392302	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.058	904401	0.49	G
1,5-Anhydro-b-D-xylofuranose	29.547	13800843	8.61	C
4-Vinylguaiacol	29.921	8654065	4.75	G
Eugenol			0.00	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.63	2646783	1.42	S
Cis-Isoeugenol			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
trans-Isoeugenol	34.039	3772536	1.89	G
4-methylsyringol	34.448	1290305	0.63	S
Vanillin	34.646	1104812	0.60	G
syringol,4-ethyl			0.00	S
Acetoguaiacone	37.042	1960709	0.97	G
Syringol, 4-vinyl	38.276	4516813	2.07	S
Guaiacyl acetone			0.00	G
Syringol, 4- allyl-			0.00	S
Levoglucosan	41.172	6382746	3.25	C
Syringol, 4-propenyl- (trans)	41.837	2632931	1.12	S
Coniferyl alcohol (trans)	44.789	5991548	2.74	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringyl acetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (trans)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.30	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra E42 corteza de *Prosopis affinis.*

Muestra H13 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

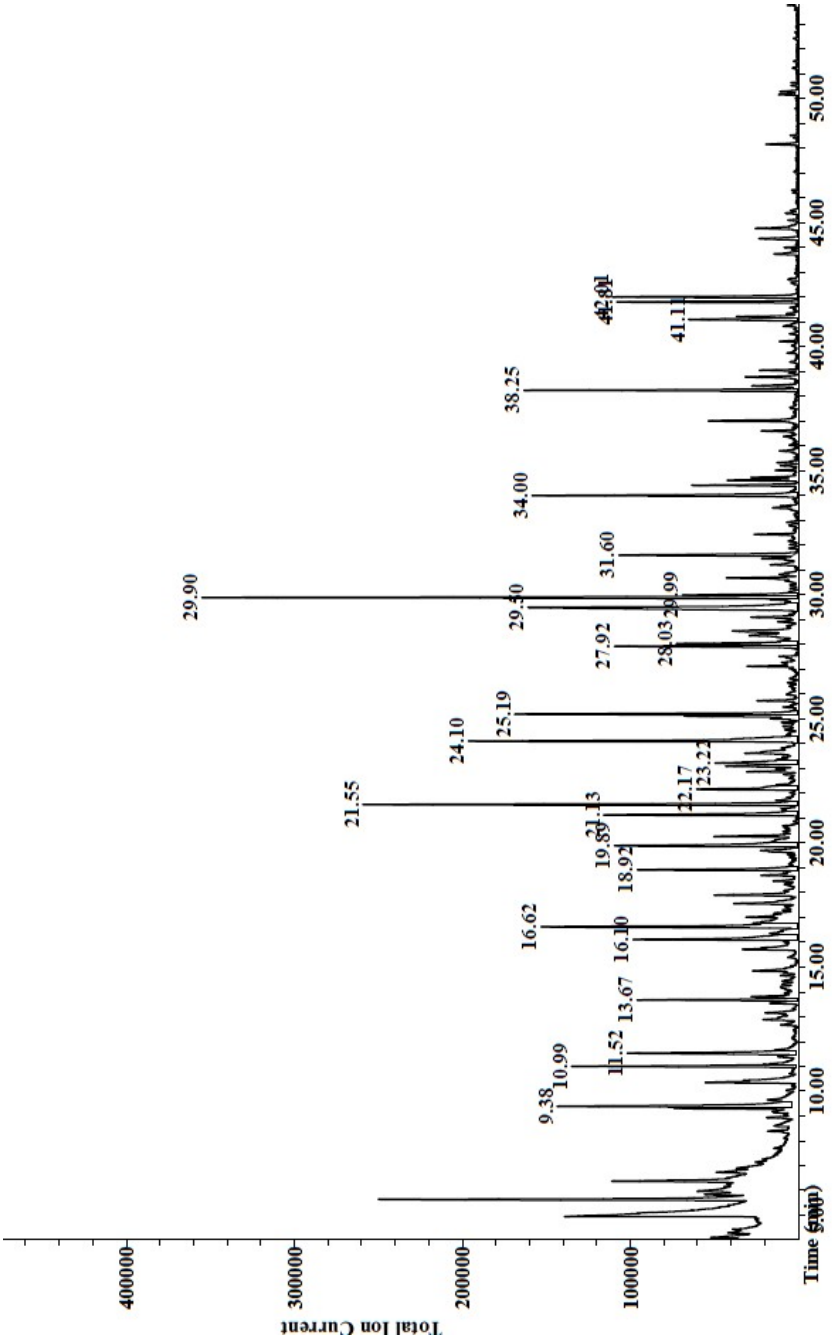
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	5.064	2970964	26.32	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.586	1872554	13.45	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.276	490154	2.51	C
unknow				
Methyl pyruvate	10.96	855578	4.46	C
Furfural	11.526	568331	3.15	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.085	672232	3.65	C
2(5H)-Furanone			0.00	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.889	534878	2.49	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.846	316605	1.50	C
Phenol	21.102	756451	4.28	H
Guaiacol	21.52	1003724	4.30	G
m-/*p*-Cresol	24.075	1075271	5.29	H
Anhydro sugar	25.102	170973	0.00	
4-Methylguaiacol	25.169	577755	2.23	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.88	350957	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.01	229851	0.80	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.376	3293483	13.26	C
4-Vinylguaiacol	29.864	1462007	5.18	G
Eugenol			0.00	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.585	294366	1.02	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	33.992	695708	2.25	G
4-Methylsyringol			0.00	S
Vanillin			0.00	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone			0.00	G
4-Vinylsyringol	38.226	607245	1.79	S
Guaiacylacetone			0.00	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan	41.045	474225	1.56	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.789	188522	0.52	S
Coniferyl alcohol (*trans*)			0.00	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.23	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra H13 corteza de *Prosopis affinis*.

Muestra H14 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

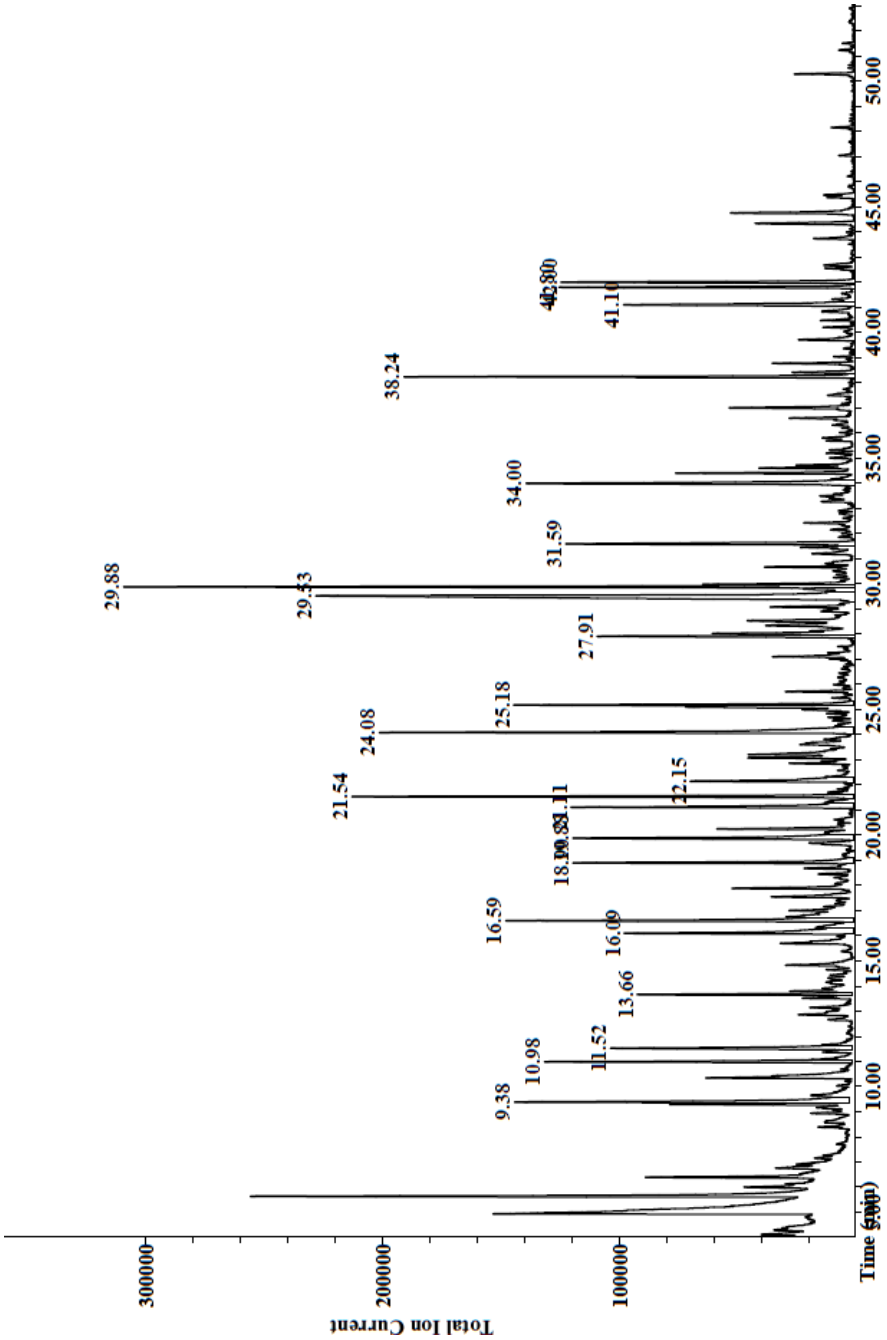
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.96	14276623	19.22	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.638	8384866	9.15	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.311	2180430	1.69	C
unknow				
Methyl pyruvate	10.997	5313875	4.21	C
Furfural	11.525	5164402	4.35	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.111	3978697	3.28	C
2(5H)-Furanone	17.903	1807285	1.74	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.921	3494114	2.48	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.894	6687898	4.82	C
Phenol	21.133	4934990	4.24	H
Guaiacol	21.554	8559346	5.58	G
m-/*p*-Cresol	24.107	8279792	6.19	H
Anhydro sugar	25.123	2356215	0.00	
4-Methylguaiacol	25.2	6120265	3.58	G
4-Ethylphenol	27.126	721174	0.48	H
unknow	27.932	4107937	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.039	2885566	1.53	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.500	10920911	6.68	C
4-Vinylguaiacol	29.901	11944104	6.43	G
Eugenol	30.691	1726706	0.85	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.608	4329309	2.27	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.012	5782638	2.85	G
4-Methylsyringol	34.423	1903246	0.92	S
Vanillin	34.624	1282662	0.68	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.02	2201647	1.07	G
4-Vinylsyringol	38.252	5347942	2.40	S
Guaiacylacetone	38.79	1225677	0.55	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan	41.106	2746656	1.37	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.812	3321062	1.38	S
Coniferyl alcohol (*trans*)			0.00	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.30	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra H14 corteza de *Prosopis affinis*.

Muestra I11 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

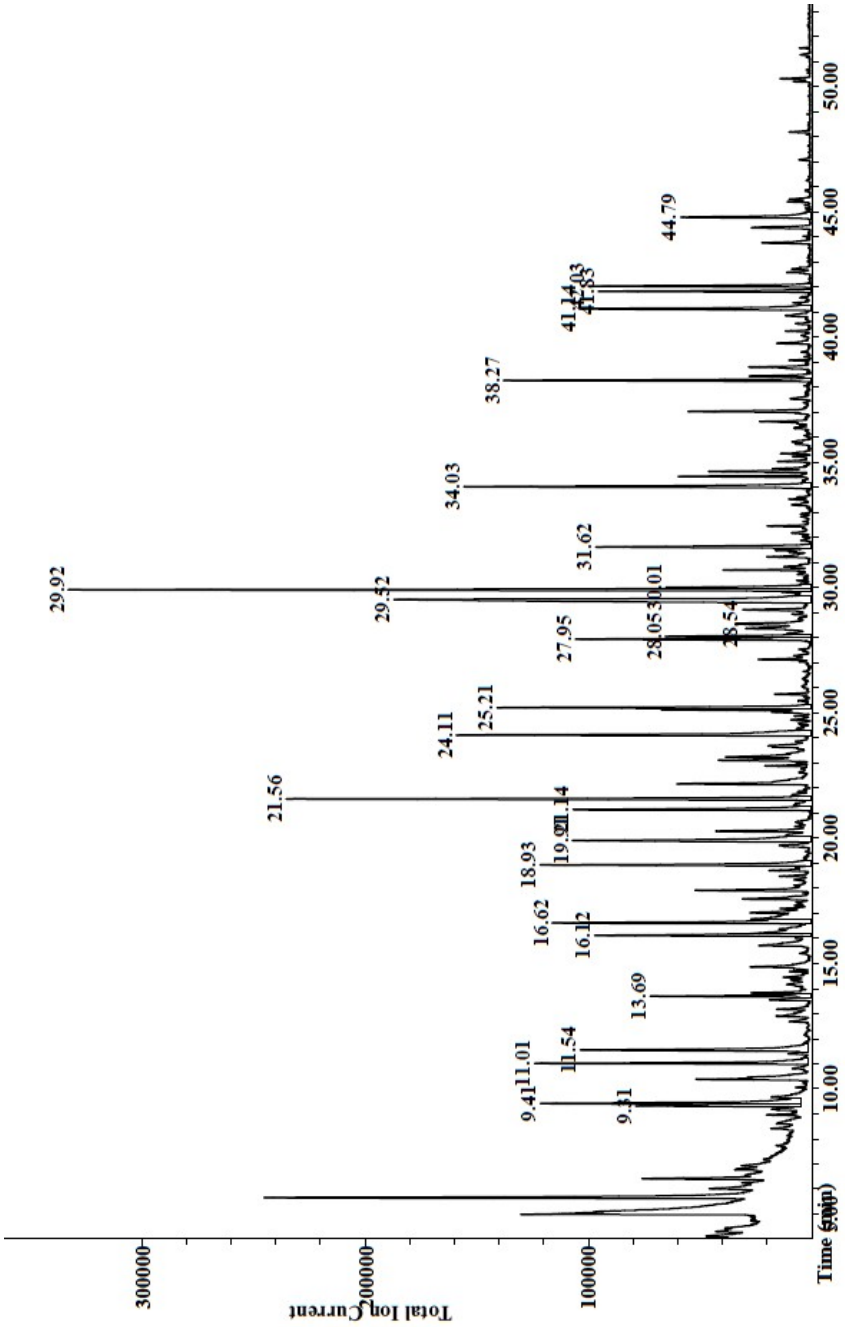
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.939	19045945	22.41	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.633	11170599	10.66	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.296	2339816	1.59	C
unknow	10.349	665847		
Methyl pyruvate	10.987	4834813	3.35	C
Furfural	11.521	5268046	3.87	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.098	4153057	2.99	C
2(5H)-Furanone	17.891	1892837	1.59	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.906	4354317	2.70	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.882	6186786	3.90	C
Phenol	21.115	5180626	3.89	H
Guaiacol	21.539	7149961	4.07	G
m-/*p*-Cresol	24.091	9261286	6.05	H
Anhydro sugar	25.109	2563767	0.00	
4-Methylguaiacol	25.185	5283539	2.70	G
4-Ethylphenol	25.72	1032249	0.60	H
unknow	27.919	4072762	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.028	2506992	1.16	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.529	17037696	9.11	C
4-Vinylguaiacol	29.889	9977636	4.70	G
Eugenol	30.679	995576	0.43	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.599	3922275	1.80	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.003	7078446	3.05	G
4-Methylsyringol	34.414	2269904	0.95	S
Vanillin	34.617	1089809	0.51	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.011	2135463	0.91	G
4-Vinylsyringol	38.247	5843082	2.29	S
Guaiacylacetone			0.00	G
4- Allylsyringol	38.781	1171992	0.43	S
Levoglucosan	41.11	4461755	1.94	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.805	3778402	1.38	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.765	2473847	0.97	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.37	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra I11 corteza de *Prosopis affinis.*

Muestra J18 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados)

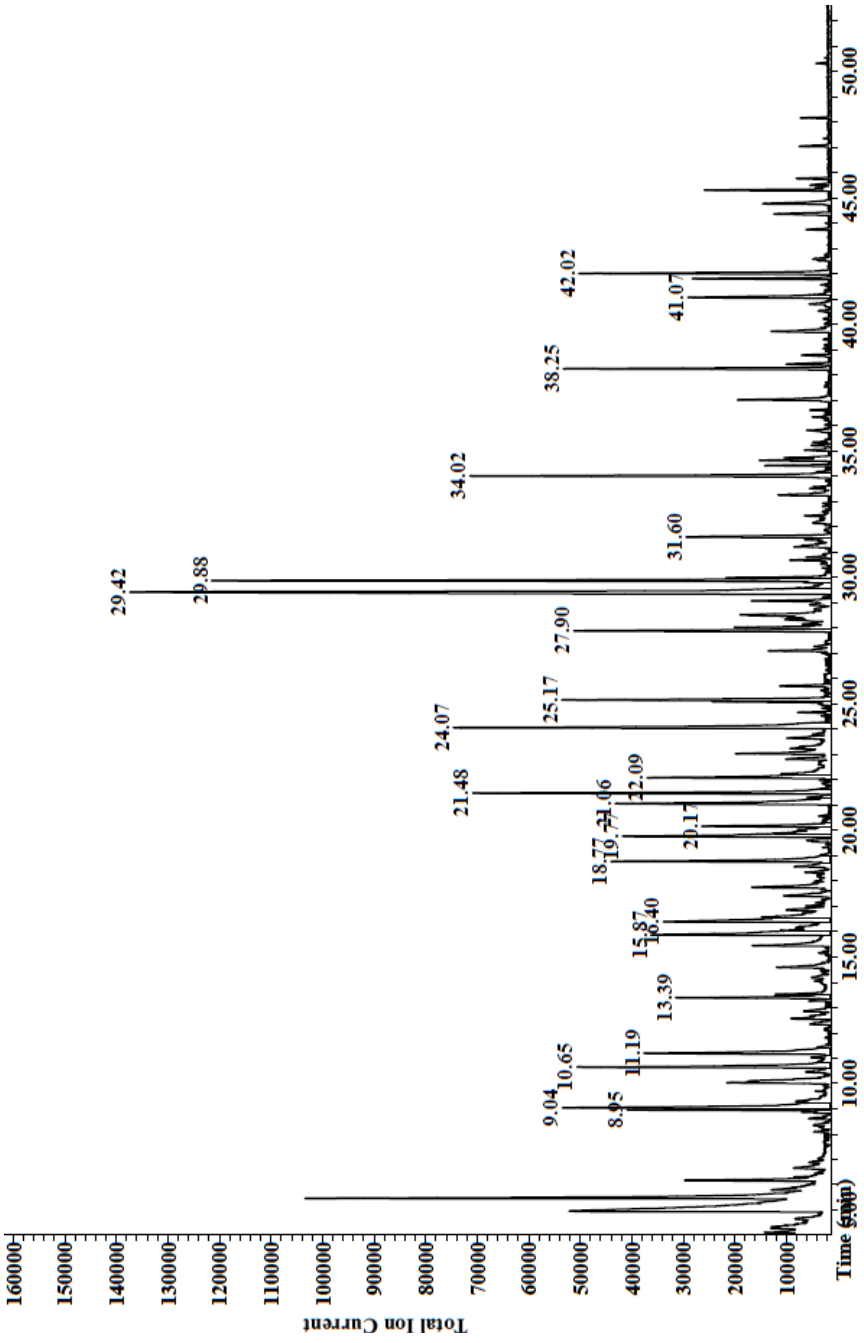
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.99	14037924	18.56	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.656	10526353	11.28	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.321	2590501	1.98	C
unknow	10.376	1809276		
Methyl pyruvate	11.016	4974596	3.87	C
Furfural	11.547	5258940	4.34	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.123	4550589	3.68	C
2(5H)-Furanone	17.919	1845539	1.74	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-o	18.935	4576516	3.18	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1	19.911	6278987	4.45	C
Phenol	21.145	4221033	3.56	H
Guaiacol	21.569	7967498	5.10	G
m-/*p*-Cresol	24.122	6317569	4.64	H
Anhydro sugar	25.139	2373974	0.00	
4-Methylguaiacol	25.216	5088448	2.92	G
4-Ethylphenol	27.14	598298	0.39	H
unknow	27.948	3422693	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.059	2209484	1.15	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.529	12602603	7.57	C
4-Vinylguaiacol	29.919	10960254	5.80	G
Eugenol	30.711	974672	0.47	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.629	3905561	2.01	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.034	6798164	3.29	G
4-Methylsyringol	34.446	1618254	0.76	S
Vanillin	34.643	1409028	0.74	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.041	2226374	1.06	G
4-Vinylsyringol	38.276	4563843	2.01	S
Guaiacylacetone	38.449	1039909	0.46	G
4- Allylsyringol	38.81	1137448	0.47	S
Levoglucosan	41.137	4461477	2.18	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.835	2824544	1.15	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.79	2670493	1.18	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.29	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra J18 corteza de *Prosopis affinis*.

Muestra J19 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

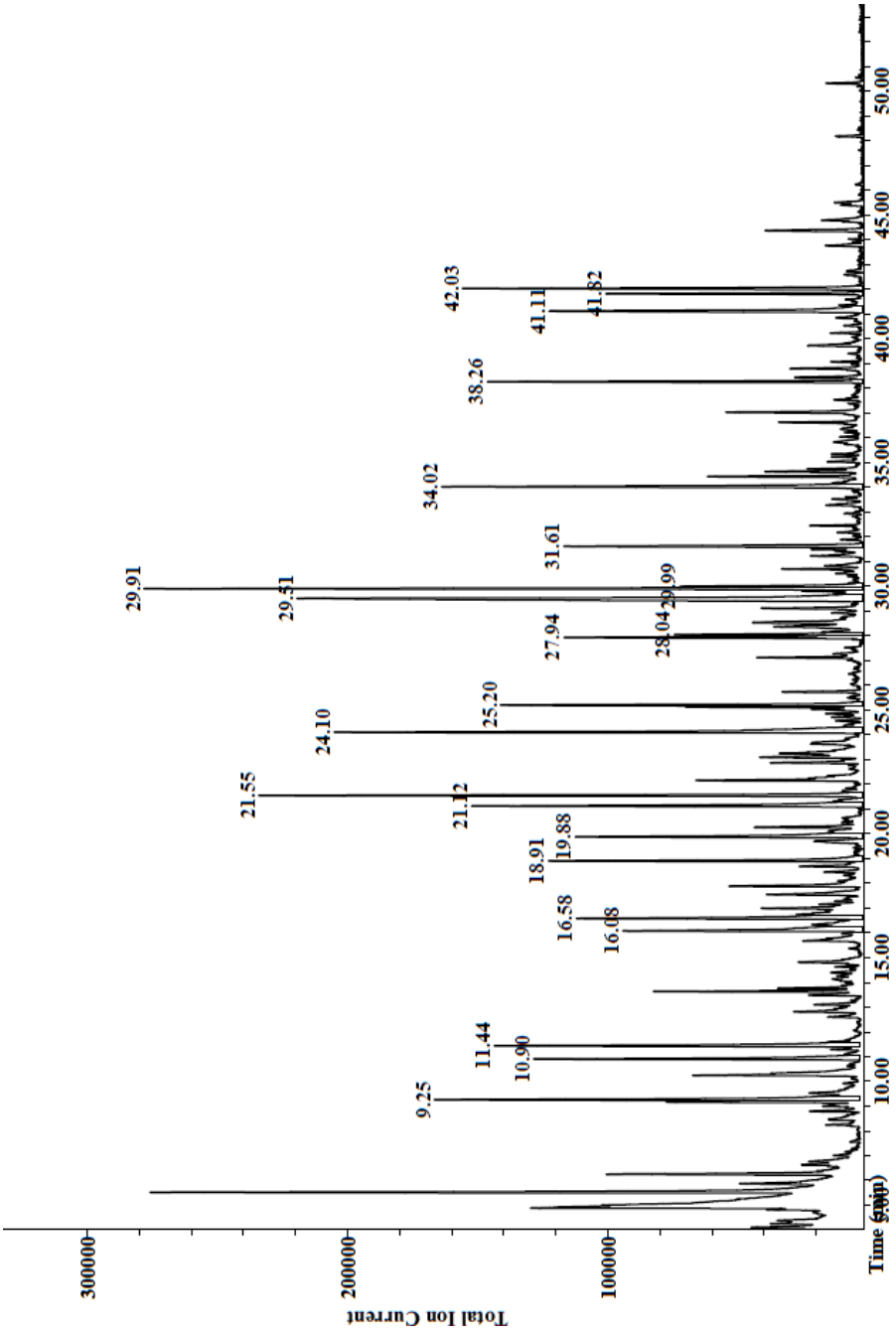
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.961	6441066	20.94	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.462	4682714	12.34	C
2-Hydroxyethyl acetate	8.962	1165317	2.19	C
unknow	10.034	628033		
Methyl pyruvate	10.649	2094520	4.01	C
Furfural	11.196	2011707	4.09	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	15.883	1897995	3.78	C
2(5H)-Furanone	17.758	720928	1.67	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.782	1858413	3.18	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.775	2458886	4.28	C
Phenol	21.065	2229332	4.63	H
Guaiacol	21.48	2801081	4.41	G
m-/*p*-Cresol	24.069	3488214	6.30	H
Anhydro sugar	25.105	618710	0.00	
4-Methylguaiacol	25.167	1935929	2.74	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.9	1696398	0.00	
4-Ethylguaiacol			0.00	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.43	8332302	12.31	C
4-Vinylguaiacol	29.884	4037500	5.25	G
Eugenol			0.00	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.608	866788	1.10	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.018	1685501	2.00	G
4-Methylsyringol			0.00	S
Vanillin			0.00	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.034	728863	0.86	G
4-Vinylsyringol	38.258	1599542	1.73	S
Guaiacylacetone			0.00	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan	41.076	1203134	1.45	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.82	752710	0.76	S
Coniferyl alcohol (*trans*)			0.00	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.24	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra J19 corteza de *Prosopis affinis*.

Muestra K1 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

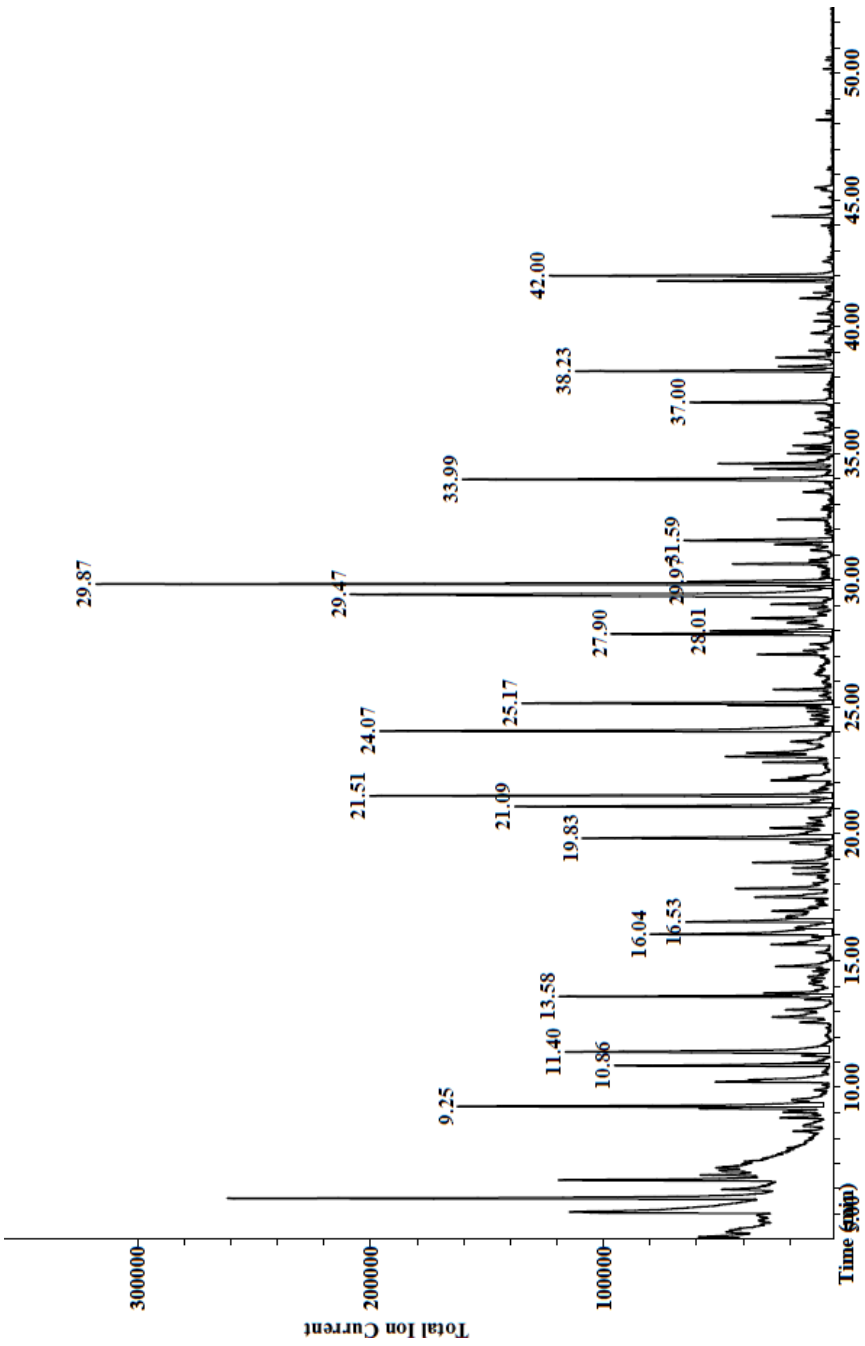
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.89	6849639	8.95	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.521	11717264	12.42	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.262	7029851	5.30	C
unknow	10.251	852945		
Methyl pyruvate	10.906	4815386	3.70	C
Furfural	11.443	6379597	5.21	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.084	4650075	3.72	C
2(5H)-Furanone	17.894	2676050	2.50	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.911	4462465	3.07	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.883	5491977	3.85	C
Phenol	21.126	6658891	5.56	H
Guaiacol	21.553	7782732	4.92	G
m-/*p*-Cresol	24.109	9647314	7.01	H
Anhydro sugar	25.136	2190122	0.00	
4-Methylguaiacol	25.207	5212957	2.96	G
4-Ethylphenol	25.74	1079273	0.69	H
unknow	27.941	3900981	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.05	1689162	0.87	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.517	14431158	8.57	C
4-Vinylguaiacol	29.909	9585874	5.01	G
Eugenol	30.706	892462	0.43	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.622	4713996	2.40	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.031	6345848	3.03	G
4-Methylsyringol	34.441	1825949	0.85	S
Vanillin	34.641	983241	0.51	G
4-Ethylsyringol	36.628	1034876	0.45	S
Acetoguaiacone	37.036	2098049	0.99	G
4-Vinylsyringol	38.268	4536716	1.98	S
Guaiacylacetone			0.00	G
4- Allylsyringol	38.804	940207	0.38	S
Levoglucosan	41.124	5556400	2.69	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.828	3038144	1.23	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.374	1731605	0.75	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.37	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra K1 corteza de *Prosopis affinis*.

Muestra L12 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

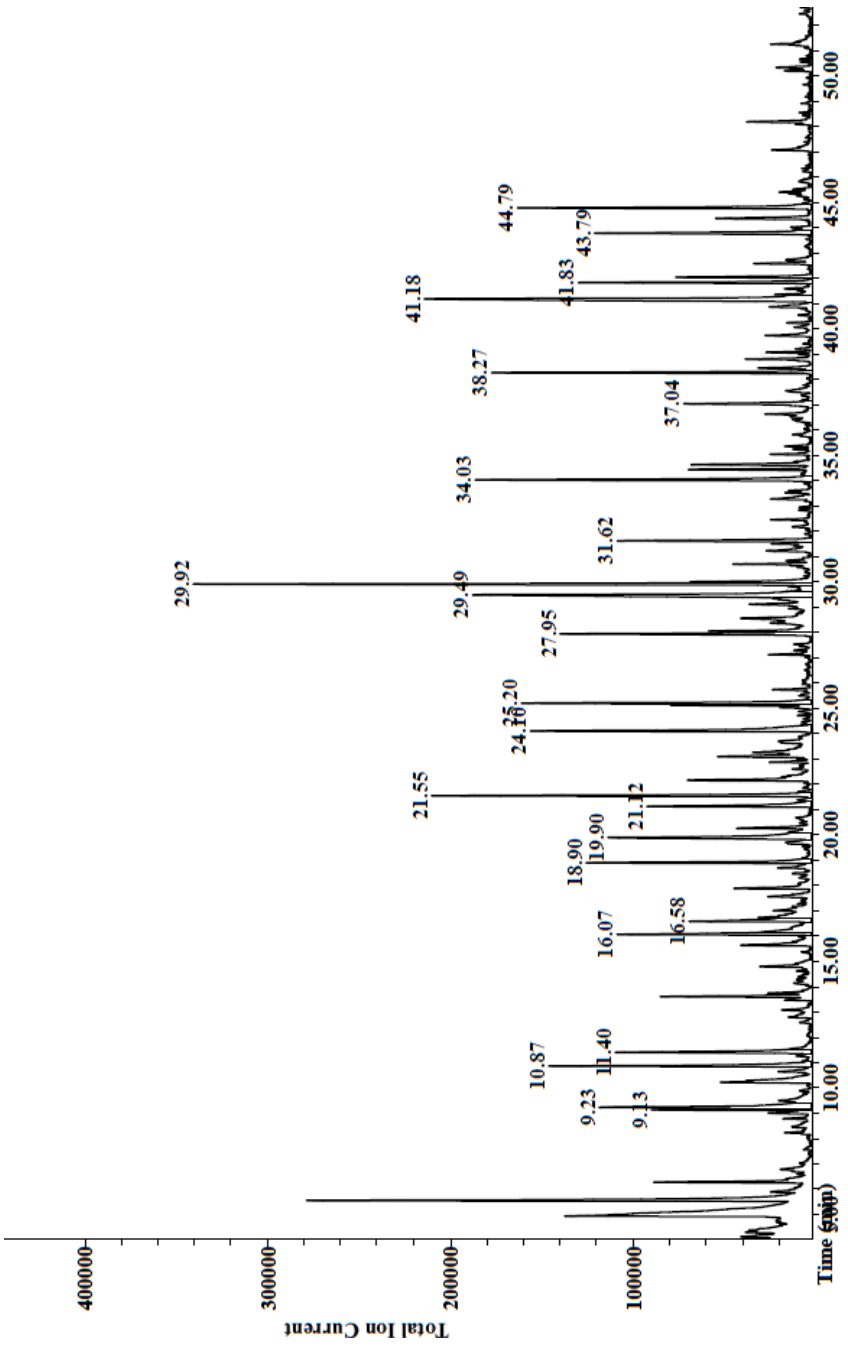
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	5.086	11160428	17.04	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.619	9737829	12.06	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.168	1588582	1.40	C
unknow	10.227	1782995		
Methyl pyruvate	10.863	4089345	3.67	C
Furfural	11.405	6680068	6.37	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.049	4325081	4.04	C
2(5H)-Furanone	17.856	1412239	1.54	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.881	1662467	1.34	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.842	5515623	4.51	C
Phenol	21.091	5544264	5.40	H
Guaiacol	21.516	6777713	5.01	G
m-/*p*-Cresol	24.075	8407738	7.13	H
Anhydro sugar	25.101	1318704	0.00	
4-Methylguaiacol	25.173	5106752	3.39	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.903	3400329	0.00	
4-Ethylguaiacol			0.00	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.469	13481763	9.36	C
4-Vinylguaiacol	29.879	10691631	6.53	G
Eugenol	30.672	1307263	0.73	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.596	2128146	1.27	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	33.999	6491743	3.63	G
4-Methylsyringol	34.414	1014508	0.55	S
Vanillin	34.61	1519470	0.92	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.006	2384885	1.32	G
4-Vinylsyringol	38.24	3396766	1.73	S
Guaiacylacetone			0.00	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan			0.00	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.8	2259423	1.07	S
Coniferyl alcohol (*trans*)			0.00	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.21	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra L12 corteza de *Prosopis affinis.*

Muestra M3 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

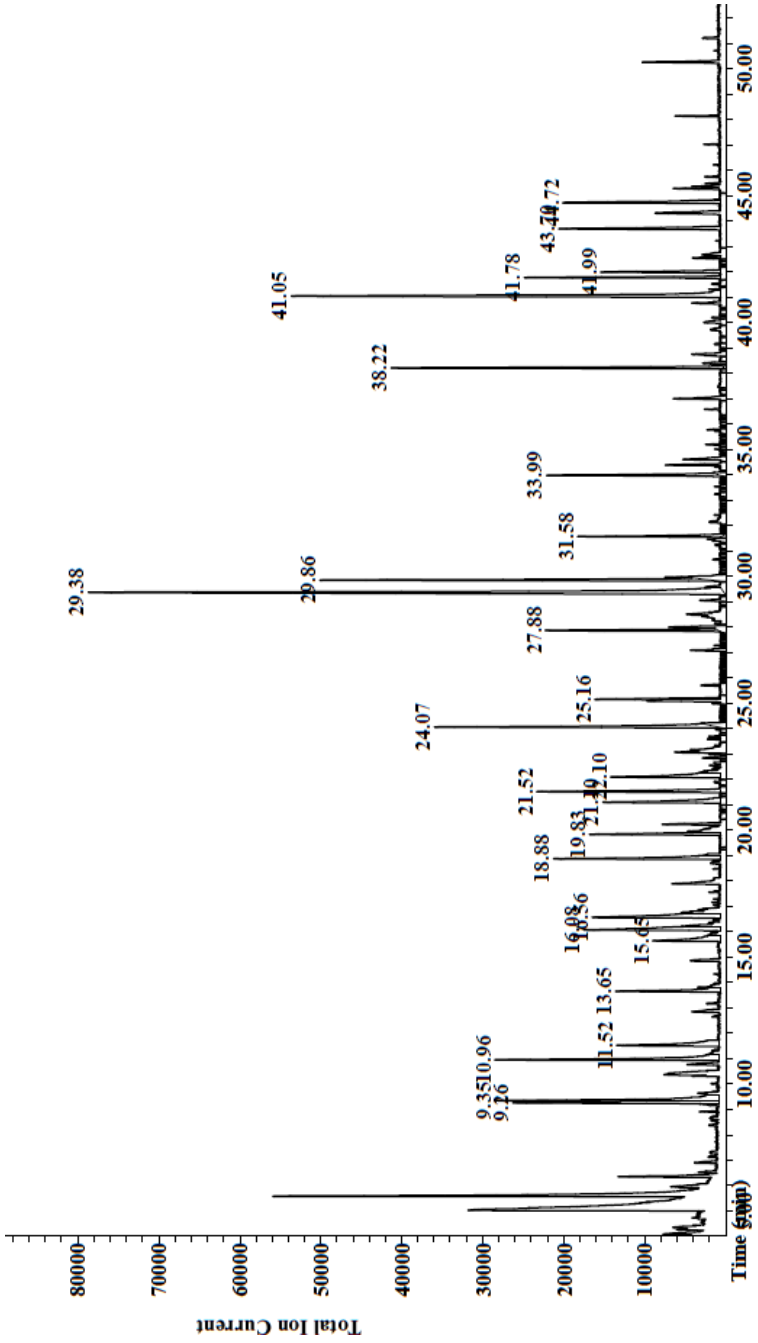
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.945	15981054	18.52	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.555	11581435	10.88	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.146	2990177	2.00	C
unknow	10.228	1715659		
Methyl pyruvate	10.869	5465276	3.73	C
Furfural	11.413	5192209	3.76	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.073	5080547	3.61	C
2(5H)-Furanone	17.894	2020343	1.67	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.906	4776428	2.91	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.898	7227739	4.49	C
Phenol	21.13	4159677	3.08	H
Guaiacol	21.555	7177297	4.03	G
m-/*p*-Cresol	24.113	6942048	4.47	H
Anhydro sugar	25.137	2499929	0.00	
4-Methylguaiacol	25.212	6284416	3.17	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.95	5130264	0.00	
4-Ethylguaiacol			0.00	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.493	13176078	6.94	C
4-Vinylguaiacol	29.918	11353260	5.26	G
Eugenol	30.009	2693641	1.14	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.63	4048410	1.83	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.04	7416563	3.15	G
4-Methylsyringol	34.45	1860483	0.77	S
Vanillin	34.644	2119061	0.97	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.046	3124237	1.31	G
4-Vinylsyringol	38.279	5427812	2.10	S
Guaiacylacetone			0.00	G
4- Allylsyringol	38.815	1262965	0.45	S
Levoglucosan	41.191	13448344	5.77	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.84	4270840	1.53	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.792	6361781	2.46	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.31	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra M3 corteza de *Prosopis affinis*.

Muestra M5 (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

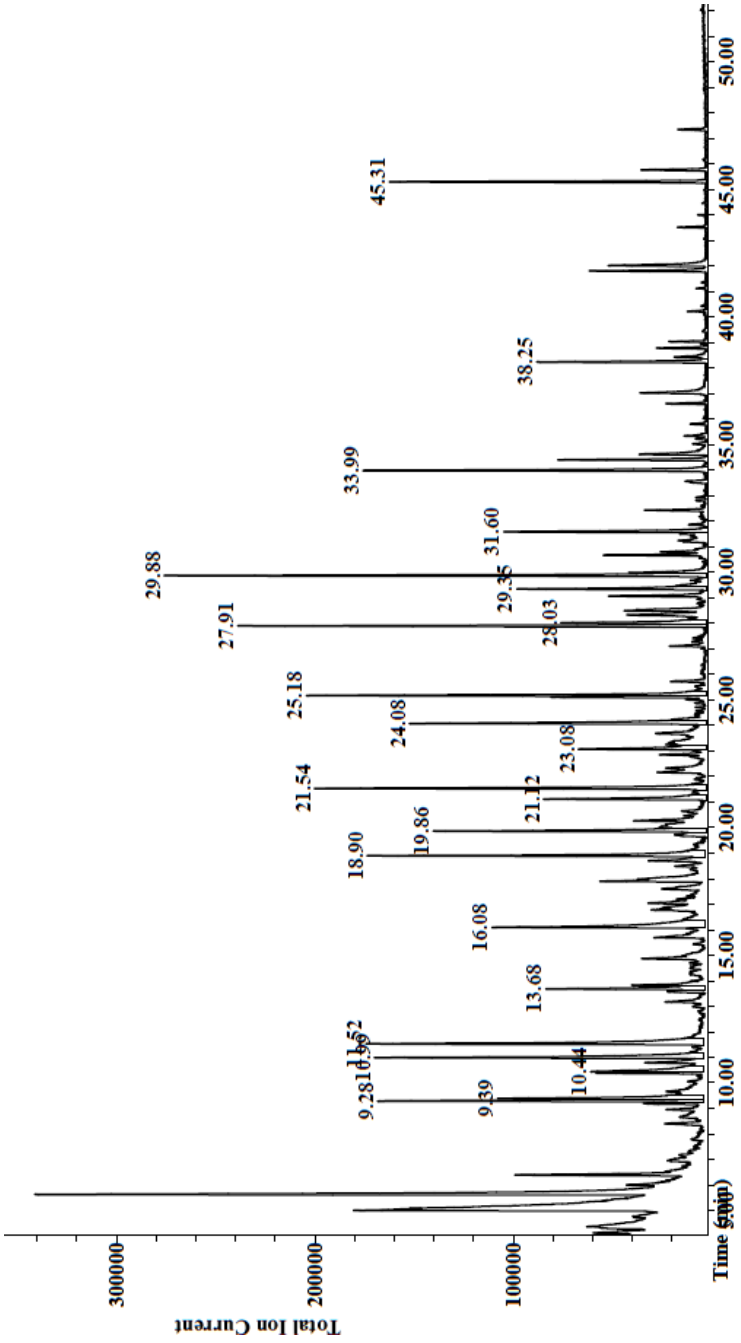
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	5.035	3649469	26.06	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.587	2506424	14.51	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.265	810542	3.34	C
unknow				
Methyl pyruvate	10.961	1120572	4.71	C
Furfural			0.00	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.08	1109189	4.85	C
2(5H)-Furanone			0.00	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.882	940697	3.54	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one			0.00	C
Phenol			0.00	H
Guaiacol	21.527	883113	3.05	G
m-/p-Cresol	24.074	1449309	5.75	H
Anhydro sugar	25.094	239480	0.00	
4-Methylguaiacol	25.162	514021	1.60	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.877	674601	0.00	
4-Ethylguaiacol			0.00	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.381	3794750	12.32	C
4-Vinylguaiacol	29.862	1395411	3.99	G
Eugenol			0.00	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.58	606189	1.69	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	33.994	803208	2.10	G
4-Methylsyringol			0.00	S
Vanillin			0.00	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone			0.00	G
4-Vinylsyringol	38.222	1273346	3.03	S
Guaiacylacetone			0.00	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan	41.054	2334796	6.17	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.786	668761	1.48	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.738	773521	1.84	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.49	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra M5 corteza de *Prosopis affinis*.

Muestra PAZ (*P. afiinis*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

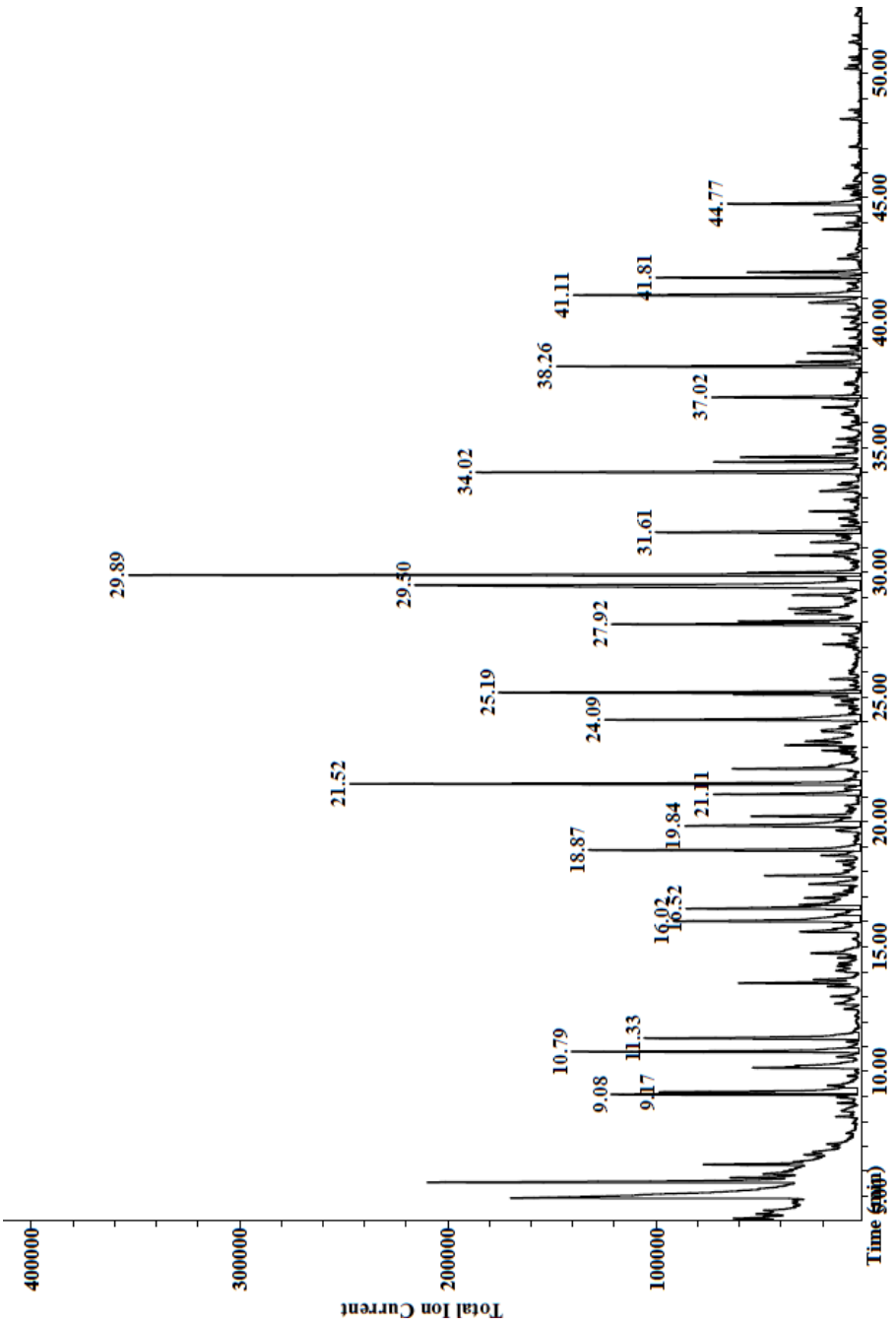
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.996	7959367	25.06	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.589	7029687	17.94	|
2-Hydroxyethyl acetate	9.294	1352226	2.46	C
unknow	10.777	722523		
Methyl pyruvate	10.993	2174541	4.03	C
Furfural	11.549	2161802	4.25	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.108	1649739	3.18	C
2(5H)-Furanone	17.918	1000106	2.25	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.922	1862418	3.09	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.875	2124311	3.58	C
Phenol	21.138	1798524	3.61	H
Guaiacol	21.561	3349495	5.10	G
m-/*p*-Cresol	24.118	2527703	4.42	H
Anhydro sugar	25.13	1070378	0.00	
4-Methylguaiacol	25.21	1973513	2.70	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.925	952269	0.00	
4-Ethylguaiacol			0.00	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.381	2016159	2.89	C
4-Vinylguaiacol	29.904	4094812	5.16	G
Eugenol			0.00	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.623	1580363	1.94	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.032	1798126	2.07	G
4-Methylsyringol	34.447	320007	0.36	S
Vanillin	34.657	371847	0.46	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.052	603292	0.69	G
4-Vinylsyringol	38.273	1384907	1.45	S
Guaiacylacetone	38.457	306290	0.32	G
4- Allylsyringol	39.082	301886	0.29	S
Levoglucosan	41.067	1376411	1.60	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.84	657010	0.64	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.805	433377	0.45	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.28	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra PAZ corteza de *Prosopis affinis.*

Muestra B20 (*P. nigra*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

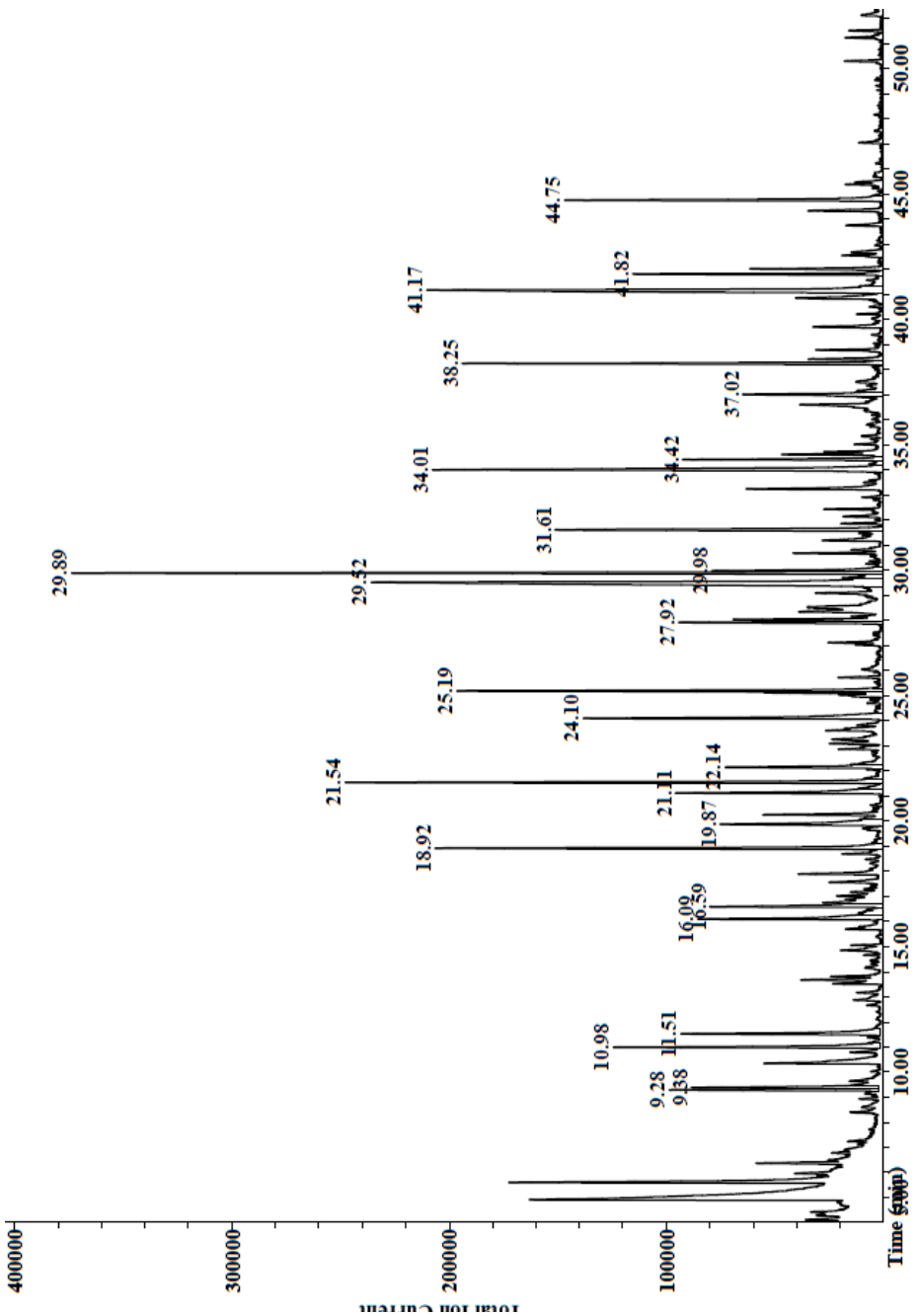
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.938	16482496	21.49	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.565	7210563	7.62	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.086	3849108	2.89	C
unknow	10.152	1770517		
Methyl pyruvate	10.797	5586956	4.28	C
Furfural	11.333	5390052	4.39	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.024	4640359	3.70	C
2(5H)-Furanone	17.85	1669044	1.55	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.874	4952676	3.40	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.851	5156949	3.60	C
Phenol	21.113	2855324	2.38	H
Guaiacol	21.528	8278230	5.22	G
m-/*p*-Cresol	24.098	5464579	3.96	H
Anhydro sugar	25.115	1763029	0.00	
4-Methylguaiacol	25.19	6466331	3.66	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.926	4188237	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.041	1236035	0.64	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.494	14619780	8.66	C
4-Vinylguaiacol	29.901	11777863	6.14	G
Eugenol	30.695	1362585	0.65	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.613	4102844	2.08	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.022	4538397	2.16	G
4-Methylsyringol	34.432	2103948	0.98	S
Vanillin	34.628	1737707	0.89	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.025	2846161	1.34	G
4-Vinylsyringol	38.261	4690052	2.04	S
Guaiacylacetone	38.436	1167681	0.51	G
4- Allylsyringol	38.799	834774	0.34	S
Levoglucosan	41.118	6249347	3.02	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.821	2949310	1.19	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.775	2783383	1.21	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.30	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra B20 corteza de *Prosopis nigra.*

Muestra D13 (*P. nigra*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

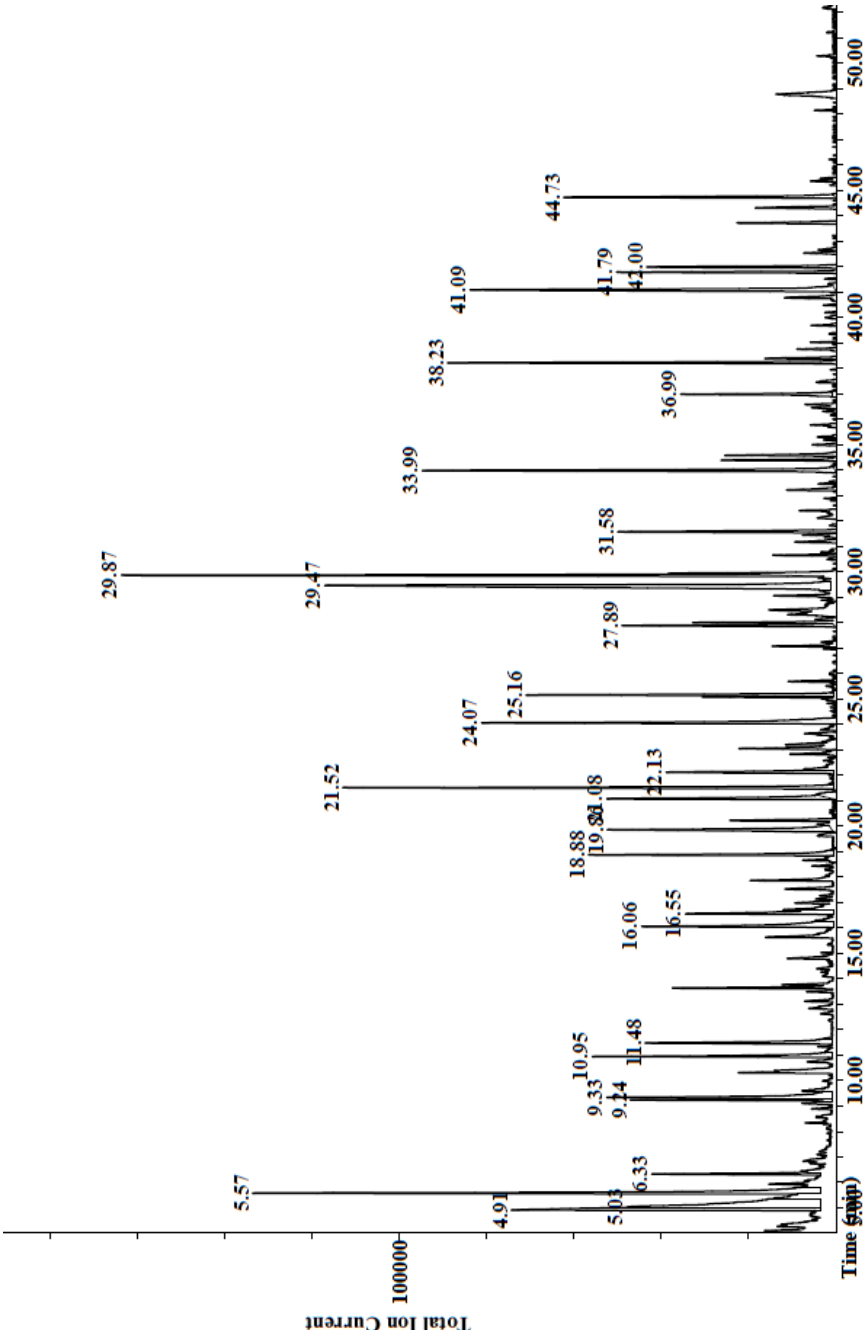
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.914	18003306	20.16	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.609	7168493	6.51	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.284	3398608	2.20	C
unknow	10.344	3564872		
Methyl pyruvate	10.988	4759651	3.13	C
Furfural	11.521	4632846	3.24	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.098	4198387	2.88	C
2(5H)-Furanone	17.901	1495720	1.20	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.926	7905308	4.66	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.878	3746109	2.25	C
Phenol	21.125	5011535	3.58	H
Guaiacol	21.549	8934190	4.84	G
m-/*p*-Cresol	24.103	6347746	3.95	H
Anhydro sugar	25.125	1478057	0.00	
4-Methylguaiacol	25.197	7195025	3.50	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.924	3377816	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.039	1749416	0.77	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.527	17788463	9.05	C
4-Vinylguaiacol	29.9	12621598	5.65	G
Eugenol	30.692	1111832	0.46	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural	31.2	1620324	0.86	C
Syringol	31.619	4023681	1.76	S
Isoeugenol (*cis*)	32.444	811849	0.33	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)	33.25	2794513	1.30	C
Isoeugenol (*trans*)	34.018	6163985	2.52	G
4-Methylsyringol	34.425	2907334	1.16	S
Vanillin	34.626	1219923	0.54	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	37.019	1948978	0.79	G
4-Vinylsyringol	38.255	6417607	2.40	S
Guaiacylacetone	38.427	1320203	0.49	G
4- Allylsyringol	38.792	1060426	0.37	S
Levoglucosan	41.179	14316818	5.94	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.818	3817938	1.32	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.764	5885089	2.20	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.32	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra D13 corteza de *Prosopis nigra.*

Muestra E10 (*P. nigra*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

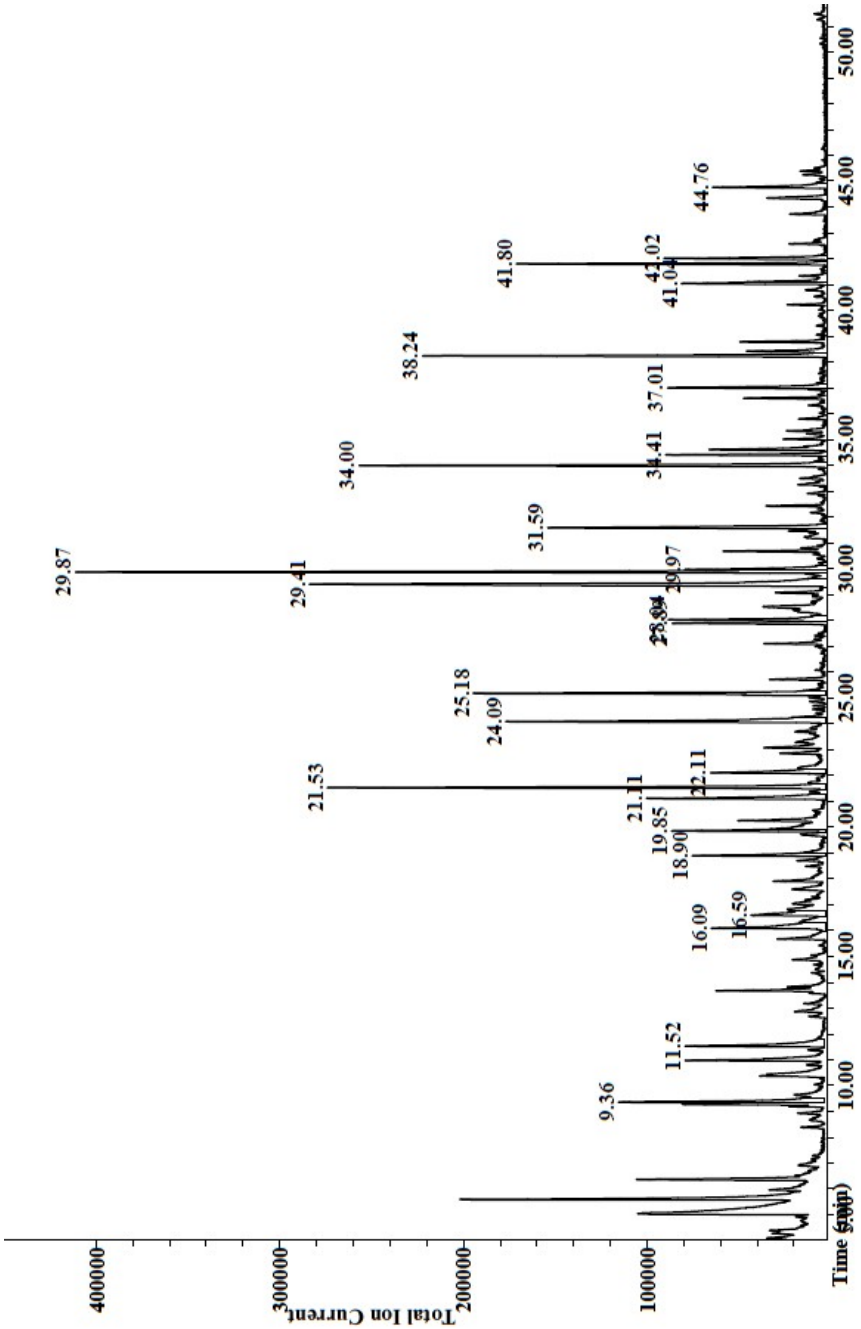
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.923	9523414	23.51	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.579	5357196	10.72	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.246	1526687	2.17	C
unknow	10.317	264029		
Methyl pyruvate	10.951	2031507	2.95	C
Furfural	11.486	2042347	3.15	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.066	2082739	3.15	C
2(5H)-Furanone	17.873	724932	1.28	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.882	1960756	2.55	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.866	2331061	3.08	C
Phenol	21.09	2525817	3.98	H
Guaiacol	21.52	3918150	4.68	G
m-/*p*-Cresol	24.072	3427159	4.70	H
Anhydro sugar	25.094	836388	0.00	
4-Methylguaiacol	25.17	2432069	2.61	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.897	1623132	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.015	603222	0.59	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.476	8310127	9.33	C
4-Vinylguaiacol	29.873	5256954	5.19	G
Eugenol			0.00	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.586	1928418	1.85	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	33.994	2680876	2.42	G
4-Methylsyringol	34.402	780709	0.69	S
Vanillin	34.595	882068	0.86	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	36.994	1357298	1.21	G
4-Vinylsyringol	38.232	2664012	2.19	S
Guaiacylacetone	38.403	505602	0.42	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan	41.098	4163838	3.81	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.794	1429458	1.09	S
	41.998	1535758	0.00	E
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.739	2208374	1.82	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.29	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra E10 corteza de *Prosopis nigra.*

Muestra E11 (*P. nigra*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

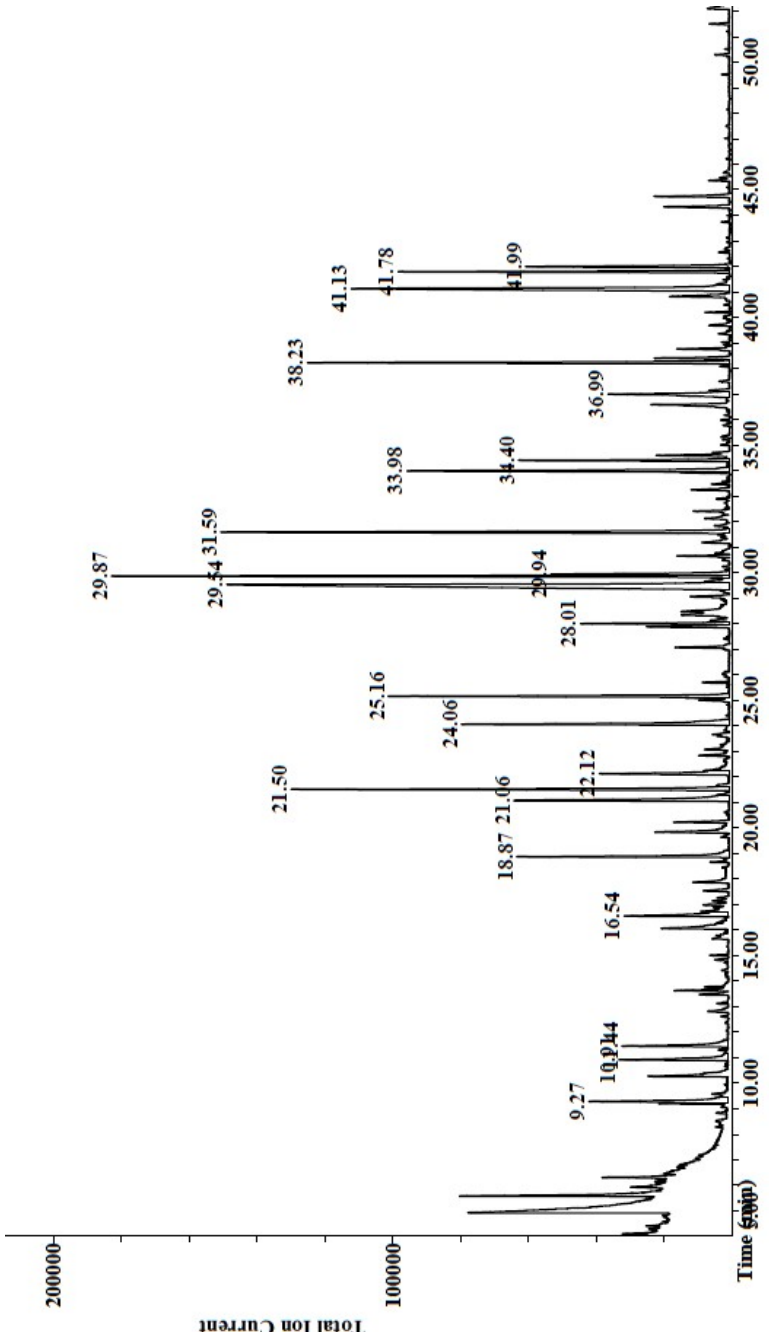
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.971	19589076	18.18	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.677	11462700	8.62	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.222	2268706	1.21	C
unknow				
Methyl pyruvate	10.925	5072409	2.77	C
Furfural	11.454	6973288	4.04	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.089	4846774	2.75	C
2(5H)-Furanone	17.887	1865818	1.24	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.909	2752695	1.34	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.897	7471762	3.71	C
Phenol	21.128	5510071	3.26	H
Guaiacol	21.551	12573930	5.65	G
m-/*p*-Cresol	24.107	12942633	6.67	H
Anhydro sugar	25.126	2327223	0.00	
4-Methylguaiacol	25.204	9511783	3.84	G
4-Ethylphenol	25.735	1916303	0.87	H
unknow	27.943	4784223	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.047	5582205	2.04	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.567	17071724	7.20	C
4-Vinylguaiacol	29.914	17109535	6.35	G
Eugenol	30.697	2257753	0.77	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.616	7559913	2.73	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.022	11901439	4.04	G
4-Methylsyringol	34.432	3701827	1.23	S
Vanillin	34.627	2861417	1.05	G
4-Ethylsyringol	36.62	1690856	0.52	S
Acetoguaiacone	37.025	4487860	1.51	G
4-Vinylsyringol	38.266	8471942	2.62	S
Guaiacylacetone	38.441	2290341	0.71	G
4- Allylsyringol	38.801	2074074	0.60	S
Levoglucosan	41.125	4957842	1.70	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.825	6818186	1.96	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.78	2617850	0.81	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio	0	0.36	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra E11 corteza de *Prosopis nigra.*

Muestra G2 (*P. nigra*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

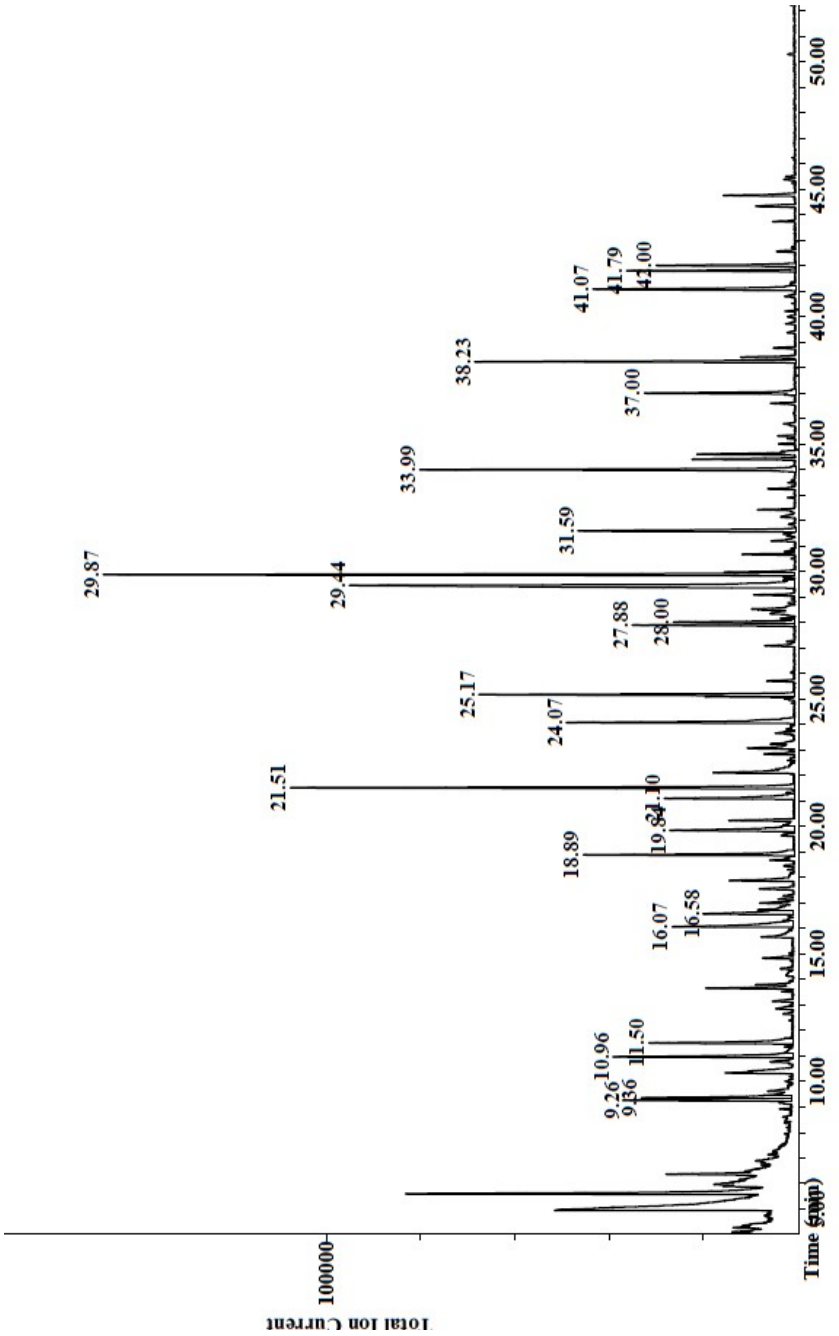
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.926	6923124	19.02	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.58	2313968	5.15	C
2-Hydroxyethyl acetate			0.00	C
unknow	10.266	1231947		
Methyl pyruvate	10.912	1295402	2.09	C
Furfural	11.451	1436670	2.47	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione			0.00	C
2(5H)-Furanone			0.00	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.87	2100365	3.04	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.838	842824	1.24	C
Phenol	21.077	3283493	5.76	H
Guaiacol	21.51	4197379	5.58	G
m-/*p*-Cresol	24.063	3174823	4.85	H
Anhydro sugar			0.00	
4-Methylguaiacol	25.162	3646842	4.36	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.89	842321	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.01	1336281	1.45	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.532	11906704	14.87	C
4-Vinylguaiacol	29.87	5931976	6.52	G
Eugenol			0.00	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.593	2621201	2.81	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	33.988	4194448	4.22	G
4-Methylsyringol	34.4	1795301	1.76	S
Vanillin			0.00	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	36.994	957443	0.95	G
4-Vinylsyringol	38.233	3920041	3.59	S
Guaiacylacetone	38.409	786239	0.72	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan	41.135	6309576	6.42	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.795	2829028	2.40	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.746	811614	0.74	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.43	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra G2 corteza de *Prosopis nigra.*

Muestra G3 (*P. nigra*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

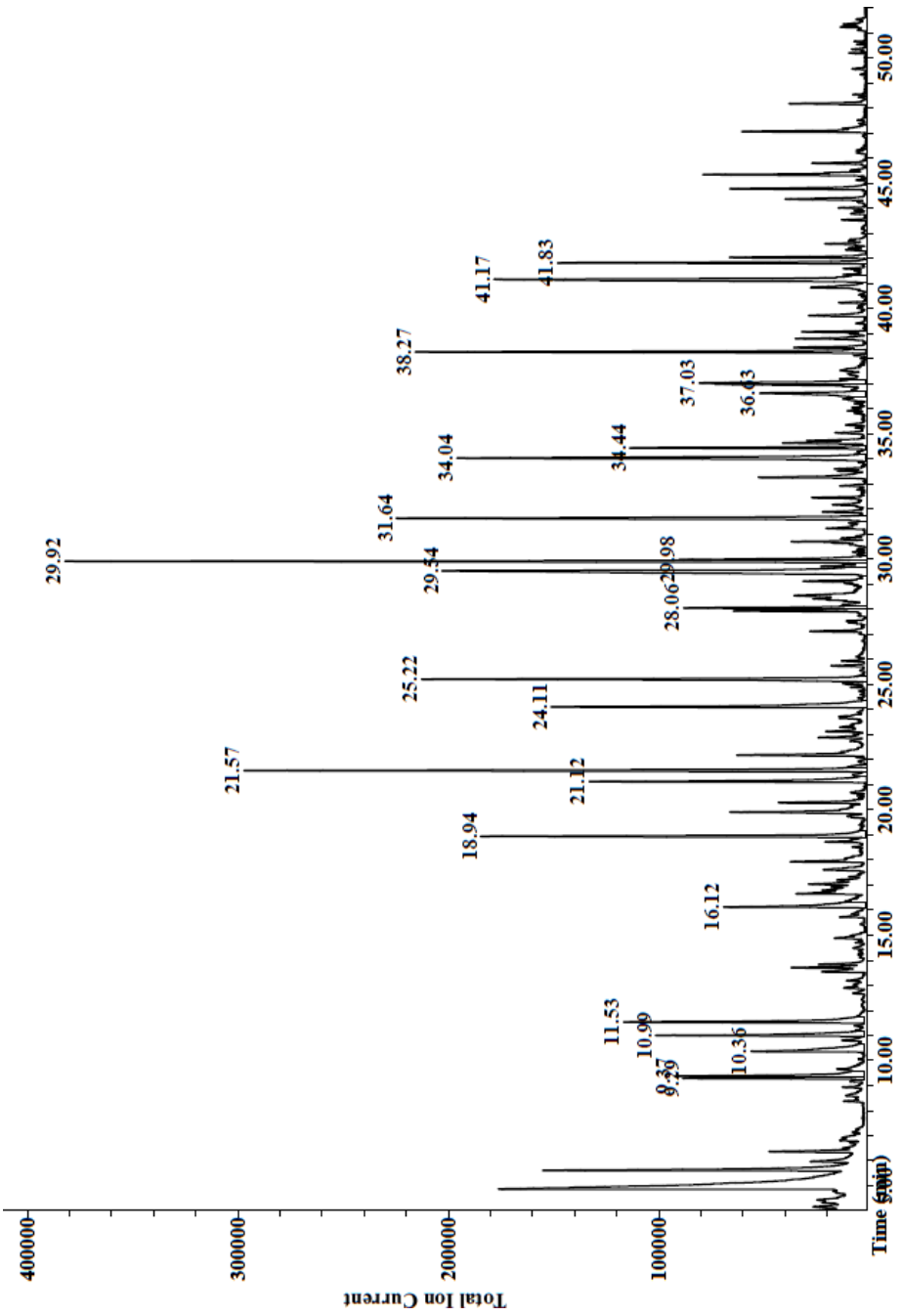
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.956	6375968	22.68	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.6	3387769	9.77	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.273	1304731	2.68	C
unknow	10.346	957411		
Methyl pyruvate	10.971	1500141	3.14	C
Furfural	11.506	1427311	3.17	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.078	1347625	2.93	C
2(5H)-Furanone	17.883	526100	1.34	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.888	1707581	3.20	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.852	1410514	2.69	C
Phenol	21.106	1188494	2.70	H
Guaiacol	21.522	3708166	6.38	G
m-/*p*-Cresol	24.079	1952975	3.86	H
Anhydro sugar	25.099	520374	0.00	
4-Methylguaiacol	25.173	2276428	3.52	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.896	1140207	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.016	830415	1.17	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.446	5452748	8.82	C
4-Vinylguaiacol	29.872	4748868	6.76	G
Eugenol			0.00	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.591	1319587	1.83	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	33.992	2703981	3.52	G
4-Methylsyringol	34.405	608321	0.77	S
Vanillin	34.6	609177	0.86	G
4-Ethylsyringol			0.00	S
Acetoguaiacone	36.996	1192446	1.53	G
4-Vinylsyringol	38.234	2097126	2.49	S
Guaiacylacetone			0.00	G
4- Allylsyringol			0.00	S
Levoglucosan	41.072	1884453	2.48	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.797	1007307	1.11	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.755	522082	0.62	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.25	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra G3 corteza de *Prosopis nigra.*

Muestra G4 (*P. nigra*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

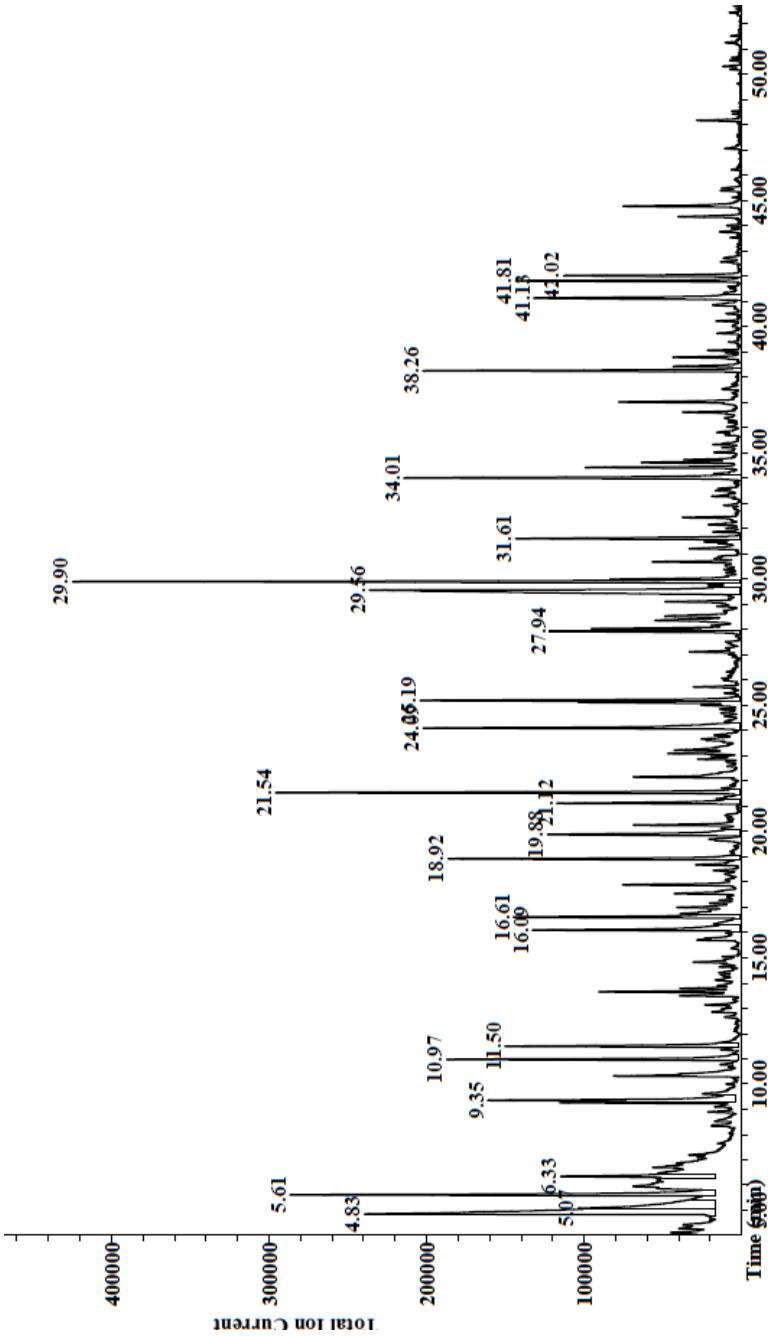
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.877	21708317	23.90	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.618	6852464	6.12	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.294	2787644	1.77	C
unknow	10.368	3601080		
Methyl pyruvate	11.002	4396845	2.85	C
Furfural	11.532	5256769	3.62	C
2-Furanmethanol	13.547	1047892	0.71	C
1,2-Cyclopentanedione	16.126	3340675	2.25	C
2(5H)-Furanone	17.935	1990254	1.57	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.949	6960922	4.03	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.912	3298821	1.95	C
Phenol	21.128	5487909	3.86	H
Guaiacol	21.571	11194481	5.96	G
m-/*p*-Cresol	24.114	6662397	4.08	H
Anhydro sugar	25.17	1212261	0.00	
4-Methylguaiacol	25.213	7068212	3.38	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.948	2151095	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.062	2854386	1.24	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.542	13686133	6.85	C
4-Vinylguaiacol	29.922	15785708	6.95	G
Eugenol			0.00	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.638	5753146	2.47	S
Isoeugenol (*cis*)			0.00	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.039	5903167	2.38	G
4-Methylsyringol	34.45	3595922	1.41	S
Vanillin	34.648	1432551	0.62	G
4-Ethylsyringol	36.636	2261953	0.82	S
Acetoguaiacone	37.041	3434893	1.37	G
4-Vinylsyringol	38.28	7275773	2.67	S
Guaiacylacetone	38.458	1405824	0.52	G
4- Allylsyringol	38.817	1428589	0.49	S
Levoglucosan	41.173	9105392	3.71	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.839	4440912	1.51	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.792	2594382	0.95	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.40	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra G4 corteza de *Prosopis nigra.*

Muestra I13 (*P. nigra*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

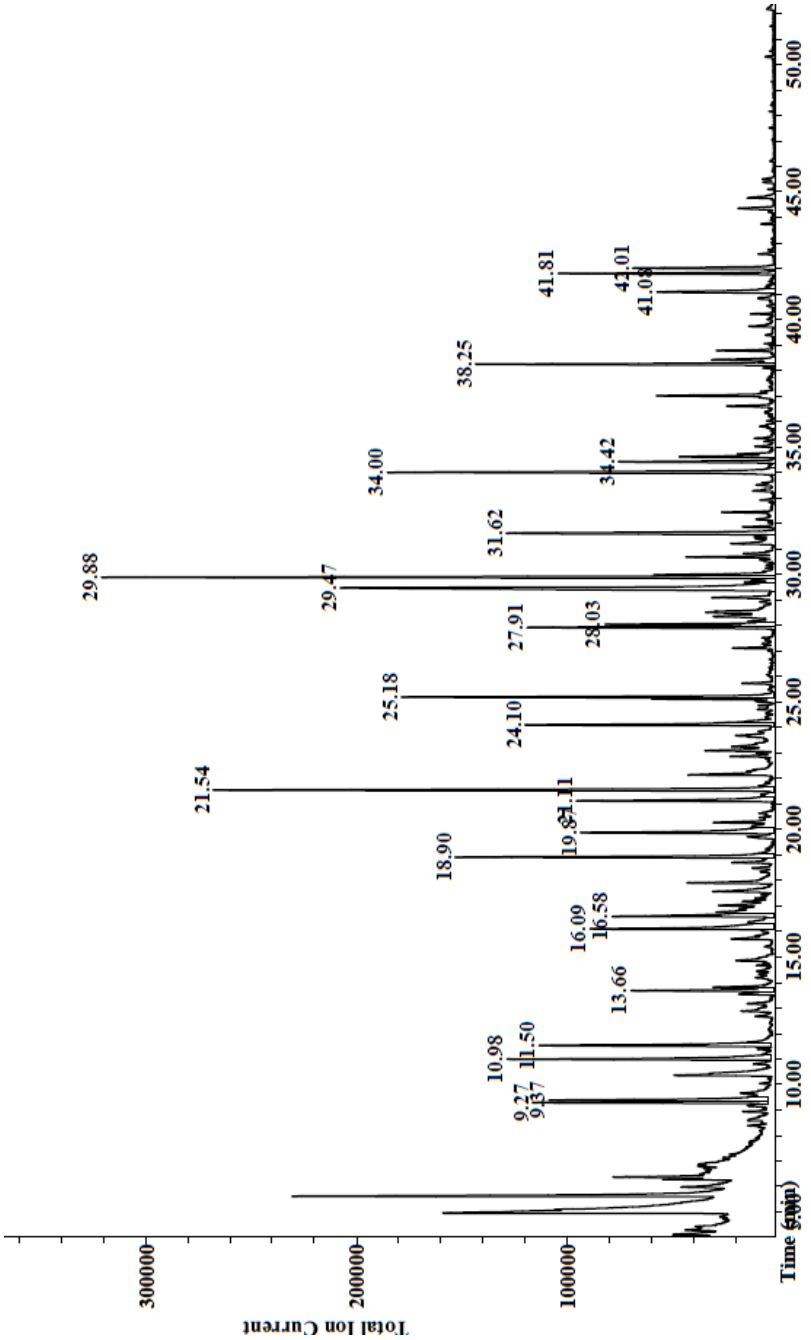
Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.85	18829780	18.14	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.614	10525671	8.22	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.267	3944673	2.19	C
unknow	10.316	5402570		
Methyl pyruvate	10.976	7705462	4.37	C
Furfural	11.5	7324869	4.41	C
2-Furanmethanol	13.498	1611284	0.95	C
1,2-Cyclopentanedione	16.1	6380198	3.76	C
2(5H)-Furanone	17.894	2621128	1.80	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.923	6931046	3.51	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.889	6698110	3.46	C
Phenol	21.123	4826064	2.97	H
Guaiacol	21.548	10427206	4.86	G
m-/*p*-Cresol	24.102	9238256	4.94	H
Anhydro sugar	25.13	3552346	0.00	
4-Methylguaiacol	25.198	7905669	3.31	G
4-Ethylphenol	25.731	1053222	0.50	H
unknow	27.937	4794217	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.04	3659649	1.39	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.565	18144761	7.94	C
4-Vinylguaiacol	29.907	14671987	5.65	G
Eugenol	30.691	1482906	0.52	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.613	5783337	2.17	S
Isoeugenol (*cis*)	32.446	1447272	0.51	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.016	8821165	3.11	G
4-Methylsyringol	34.429	3220497	1.11	S
Vanillin	34.626	2245059	0.85	G
4-Ethylsyringol	36.616	1331012	0.42	S
Acetoguaiacone	37.021	2943610	1.02	G
4-Vinylsyringol	38.26	6357361	2.04	S
Guaiacylacetone	38.433	1664456	0.53	G
4- Allylsyringol	38.794	1569468	0.47	S
Levoglucosan	41.141	6532518	2.33	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.82	4647372	1.38	S
Coniferyl alcohol (*trans*)	44.776	3528770	1.13	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.33	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra I11 corteza de *Prosopis nigra.*

Muestra I15 (*P. nigra*):Compuestos derivados de la pirólisis de la corteza y su abundancia molar relativa(% del área total del cromatograma de los productos identificados).

Compuesto	Time	Area	MolarArea (%)	Origin
Acetic acid	4.96	8622907	12.32	C
1-Hydroxy-2-Propanone	5.624	9455931	10.95	C
2-Hydroxyethyl acetate	9.277	3668942	3.02	C
unknow	10.351	1671658		
Methyl pyruvate	10.979	5383982	4.52	C
Furfural	11.514	5467862	4.88	C
2-Furanmethanol			0.00	C
1,2-Cyclopentanedione	16.093	4649025	4.07	C
2(5H)-Furanone	17.899	1893768	1.93	C
4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	18.91	5636640	4.24	C
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	19.871	4712187	3.61	C
Phenol	21.117	4055603	3.70	H
Guaiacol	21.541	9130217	6.31	G
m-/*p*-Cresol	24.097	5416699	4.30	H
Anhydro sugar	25.12	1503491	0.00	
4-Methylguaiacol	25.191	6396723	3.97	G
4-Ethylphenol			0.00	H
unknow	27.921	4171625	0.00	
4-Ethylguaiacol	28.038	3013211	1.70	G
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose	29.475	12747111	8.28	C
4-Vinylguaiacol	29.892	10688218	6.11	G
Eugenol	30.687	1148672	0.60	G
4-Propylguaiacol			0.00	G
Hydroxymethylfurfural			0.00	C
Syringol	31.621	3089951	1.72	S
Isoeugenol (*cis*)	32.441	780146	0.41	G
2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one			0.00	C
Isoeugenol (*trans*)	34.01	7250362	3.79	G
4-Methylsyringol	34.421	2391666	1.22	S
Vanillin	34.622	1366189	0.77	G
4-Ethylsyringol	36.609	836190	0.39	S
Acetoguaiacone	37.015	2093625	1.08	G
4-Vinylsyringol	38.249	5047623	2.40	S
Guaiacylacetone	38.425	1194005	0.57	G
4- Allylsyringol	38.788	851823	0.38	S
Levoglucosan	41.084	2691015	1.42	C
4-Propenylsyringol (*trans*)	41.809	3034584	1.34	S
Coniferyl alcohol (*trans*)			0.00	G
Coniferaldehyde			0.00	G
Syringylacetone			0.00	S
Sinapyl alcohol (*trans*)			0.00	S
Sinapaldehyde			0.00	S
	S/G ratio		0.29	



Cromatograma de los productos de la pirólisis de la muestra I15 corteza de *Prosopis nigra.*

Publicaciones